



UNIVERSIDADE
DA CORUÑA



Universidade de Vigo

Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial

Universidade da Coruña

Autor

Alberto Cuquejo Cid

Título:

**Preparación de materiales híbridos orgánicos-
inorgánicos basados en halobismutatos de imidazolio.**

**Preparation of hybrid organic-inorganic materials
based on imidazolium halobismutates.**

Directores:

Manuel Sánchez Andújar y Digna Vázquez García

Índice

ABREVIATURAS

RESUMEN

ABSTRACT

1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.-Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos	1
1.2.- Tipos de unidades estructurales que constituyen los materiales híbridos	3
1.2.1.- Unidades estructurales inorgánicas	3
1.2.2.- Unidades estructurales orgánicas	8
1.3.- Métodos de síntesis.....	12
1.4.- Propiedades y aplicaciones.....	14
2.- OBJETIVOS	17
3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
3.1.- Disolventes y reactivos.....	19
3.1.1.- Disolventes	19
3.1.2.- Reactivos	19
3.2.-Síntesis de los compuestos	19
3.2.1.- Síntesis del Ioduro de Dimetilimidazol $(C_5H_9N_2)^+[I]^- (Me_2Im)I$	19
3.2.2.- Síntesis de los materiales híbridos $(Me_2Im)BiI_4$ y $(Me_2Im)_3Bi_2I_9$	20
3.3.- Caracterización	22
3.3.1.- Microscopía óptica	22
3.3.2.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	22
3.3.3.- Difracción de rayos X (DRX)	23
3.3.4.- Análisis termogravimétrico (ATG)	24
3.3.5.- Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , “DSC”).....	25
3.3.6.- Absorción de UV-Vis.....	25
3.3.7.- Espectroscopia de impedancias	26
4.- INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	27
4.1.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	27
4.2.- Difracción de rayos X (DRX).....	29
4.2.1.- Descripción de la estructura del compuesto $(Me_2Im)BiI_4$	29
4.2.2.- Descripción de la estructura del compuesto $(Me_2Im)_3Bi_2I_9$	33
4.3.- DRX polvo cristalino.....	36
4.4.- Análisis del comportamiento térmico (ATG, DSC)	38
4.5.- Espectroscopia de absorción de UV-Vis	42
4.6.- Termocromismo	45
4.7.- Espectroscopia de impedancias	46
CONCLUSIONES	49
CONCLUSIONS	51
ANEXO	

ABREVIATURAS

1D.....	Monodimensional
2D.....	Bidimensional
3D.....	Tridimensional
Å.....	Angström
a.c.....	Corriente alterna
ATG.....	Análisis termogravimétrico
CCD.....	Dispositivo de carga acoplada
cm ³	Centímetros cúbicos
DEPT.....	<i>Distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DMF.....	Dimetilformamida
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
DMSO.....	Dimetilsulfóxido
DRX.....	Difracción de rayos X
DSC.....	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
Endo.....	Endotérmica
eV.....	Electronvoltio
Exo.....	Exotérmica
FE.....	Ferroeléctricos
h.....	Horas
Hz.....	Hercios
Im.....	Imidazol
K.....	Kelvin
M.....	Molar
Me.....	Metilo
mg.....	Miligramos
MHz.....	Megahercios
min.....	Minuto
mL.....	Mililitros
mm.....	Milímetros
mm ³	Milímetros cúbicos

mmol.....	Milimol
MOFs.....	<i>Metal Organic Frameworks</i>
nm.....	Nanómetro
°.....	Grados
°C.....	Grados centígrados
ppm.....	Partes por millón
RMN.....	Resonancia magnética nuclear
s.....	Segundo
s.....	Singlete
T.....	Temperatura
ta.....	Temperatura ambiente
T _f	Temperatura de fusión
T _s	Temperatura de solidificación
TV.....	Televisión
Uv-Vis.....	Ultravioleta visible
V.....	Voltio
Z.....	Número de moléculas por celda unidad
Z'.....	Impedancia real
Z''.....	Impedancia imaginaria
δ.....	Desplazamiento
λ.....	Longitud de onda

RESUMEN

Este Trabajo de Fin de Máster se ha centrado en la búsqueda de nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos susceptibles de presentar interesantes propiedades funcionales.

En concreto se han estudiado los compuestos $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ (**1**) y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (**2**), (Me_2Im = dimetilimidazol). Estos materiales cristalinos (**1**) y (**2**) se han preparado a partir de la mezcla de dos disoluciones del componente orgánico e inorgánico mediante un método de difusión lenta. Además, a partir de los materiales cristalinos, se ha conseguido preparar las correspondientes fases amorfas mediante un tratamiento térmico a 200°C. Los materiales **1** y **2** y sus correspondientes fases amorfas se han caracterizado por diferentes técnicas:

- ✚ Caracterización morfológica: mediante técnicas de microscopía óptica de los compuestos **1** y **2**.
- ✚ Caracterización estructural: mediante técnicas de difracción de rayos X de monocristal de **1** y **2**, y de polvo cristalino de los cuatro compuestos obtenidos.
- ✚ Caracterización óptica: mediante la técnica de absorción de UV-Vis y cálculo del “band-gap” óptico.
- ✚ Caracterización térmica: mediante técnicas de análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los compuestos **1** y **2**.
- ✚ Caracterización termocrómica de todos los materiales objeto de estudio.
- ✚ Estudio de propiedades de transporte electrónico: mediante técnicas de espectroscopia de impedancias de los compuestos **1** y **2**.

Se ha conseguido determinar la estructura cristalina de los compuestos **1** y **2** mediante difracción de rayos X de monocristal. Desde el punto de vista estructural, la estructura cristalina del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ consiste en cadenas lineales aniónicas de iodobismutato del tipo $[\{\text{Bi}_2\text{I}_8\}_n]^{2n-}$ y cationes de dimetilimidazolio $(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2)^+$ intercalados entre las cadenas. Por su parte, el compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ es una especie iónica formada por cationes dimetilimidazolio $(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2)^+$ y dímeros $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$.

Se ha observado que todos son compuestos termocrómicos. Además, los compuestos **1** y **2** presentan un “band-gap” adecuado y un comportamiento semiconductor, lo cual los hace potencialmente adecuados para aplicaciones fotovoltaicas.

ABSTRACT

This master's work has focused on the search of new organic-inorganic hybrid, which can display interesting functional properties.

In particular, the $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ (**1**) and $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (**2**) compounds, (Me_2Im = dimethylimidazole), were studied. These crystalline (**1**) and (**2**) materials have been prepared from the mixture of two solutions of the organic and inorganic component by a slow diffusion method. Furthermore, it has been possible to prepare the corresponding amorphous phases from the crystalline materials by a heat treatment at 200°C. The materials **1** and **2** and their corresponding amorphous phases have been characterized by different techniques:

- ✚ Morphological characterization: by optical microscopy techniques of compounds **1** and **2**.
- ✚ Structural characterization: by means of single crystal X-ray diffraction (XRD) of **1** and **2**, and powder XRD of the four obtained compounds.
- ✚ Optical characterization: through UV-Vis absorption and calculation of the optical “band-gap”.
- ✚ Thermal characterization: by techniques of thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) of compounds **1** and **2**.
- ✚ Thermochromic characterization of all the studied materials.
- ✚ Study of electronic transport properties: using impedance spectroscopy of compounds **1** and **2**.

The crystalline structure of compounds **1** and **2** has been determined by single crystal X-ray diffraction. From the structural point of view, the crystalline structure of the $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ compound consists of linear anionic chains of iodobismutate of the type $[\{\text{Bi}_2\text{I}_8\}_n]^{2n-}$ and dimethylimidazolium cations $(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2)^+$ intercalated between the anionic chains. The $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ compound is an ionic specie formed by dimethylimidazolium cations $(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2)^+$ and dimers $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$.

It has been observed that all materials are thermochromic. In addition, the **1** and **2** compounds present an adequate “band-gap” and a semiconductor behavior, which makes them potentially suitable for photovoltaic applications.

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.-Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos

Un material híbrido orgánico-inorgánico es un compuesto formado por una componente de naturaleza orgánica y otra de naturaleza inorgánica, como partes integrales de una red con conectividad infinita de enlaces en, al menos, una dimensión.¹ Dentro de esta definición no se incluyen entonces las especies de naturaleza molecular u oligomérica, aquellos sistemas formados por una cavidad estructural de naturaleza inorgánica y que alojan en su interior especies orgánicas, como por ejemplo las zeolitas, los materiales mesoporosos, y los compuestos híbridos en los que los componentes orgánicos e inorgánicos están presentes en fases separadas.²

El interés en el estudio de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos comenzó a principios de la década de los años 90, cuando los grupos de Robson, Hoffman y Yaghi reconocieron que las moléculas orgánicas rígidas y con varios grupos funcionales se podían usar para unir cationes metálicos o clústeres presentes en las redes.³ Estos materiales que se conocen con el nombre de “metal organic frameworks” (MOFs), son materiales porosos que presentan aplicaciones en el campo del almacenamiento de gases, catalizadores, transportadores de fármacos, etc.⁴

Dentro de la amplia variedad de materiales híbridos existentes se encuentran los denominados polímeros de coordinación, especies objeto de estudio del presente trabajo de investigación. Los polímeros de coordinación son sistemas basados en la conectividad, mediante enlaces de coordinación, entre átomos metálicos aislados o clústers metálicos (figura 1) y ligandos orgánicos o inorgánicos (-L-M-L-).

¹ Cheetham, A. K., Rao, C. N. R., Feller, R. K., *Chem. Commun.*, **2006**, 4780.

² Kickelbick, G., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 83.

³ Hoskins, B. F., Robson, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112.

⁴ García Fernández, A., Marcos Cives, I., Platas Iglesias, C., Castro García, S., Vázquez García, D., Fernández, A., Sánchez Andújar, M., *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 13, 7655.

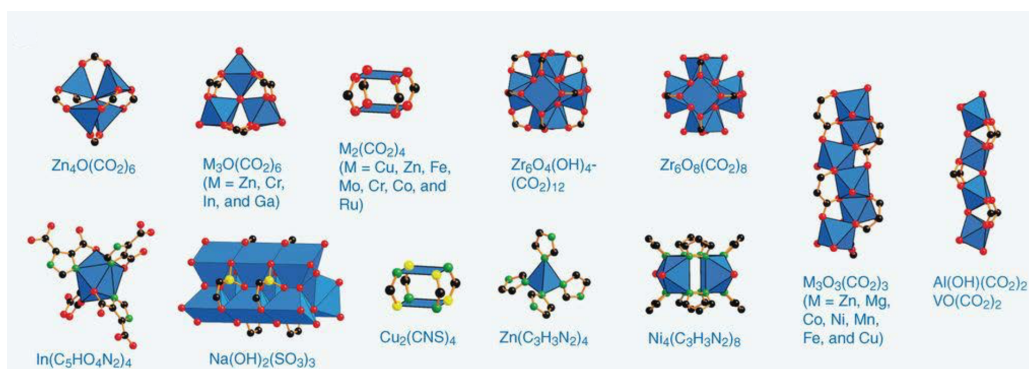


Figura 1: Ejemplos de clústers.⁵

Hay otra serie de sistemas que presentan redes extendidas con conectividad inorgánica, denominados híbridos inorgánicos extendidos, que según algunos autores también se incluyen dentro de la categoría de materiales híbridos, pero que nosotros no vamos a considerar.⁶ Ejemplos de este tipo de compuestos son algunos óxidos metálicos (-M-O-M-) o la famosa sal roja de Wolfram (figura 2), que es un haluro metálico que contiene unidades de $\{\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\}$ vinculado en cadenas infinitas en una dimensión por puentes Pt-Cl-Pt.

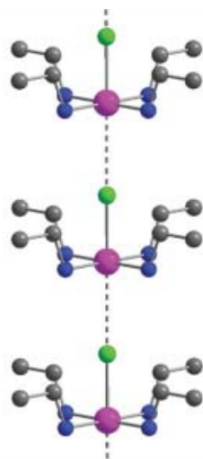


Figura 2: Sal roja de Wolfram.⁵

Las estructuras de los polímeros de coordinación pueden ser muy amplias dada la gran variedad de centros metálicos (M) y ligandos (L) que se pueden emplear. Los centros metálicos influyen debido a la gama de poliedros de coordinación que pueden formar, dando lugar a diferentes disposiciones espaciales a la hora de coordinarse a los ligandos, orgánicos o inorgánicos, produciendo conectividades mono, bi o tridimensionales, como se observa en la figura 3, constituidos por un esqueleto

⁵ Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., *Science*, **2013**, 341, 974.

⁶ Cheetham A. K., Rao, C. N. R., Russell K. F., *Chem. Commun.*, **2006**, 4780.

(“framework”) formado a través de la conectividad $(M-L)_n$. Estos esqueletos pueden ser de naturaleza neutra o estar cargados, por lo que, en este último caso, se necesita la presencia de un contraión, generalmente orgánico, para compensar dicha carga.

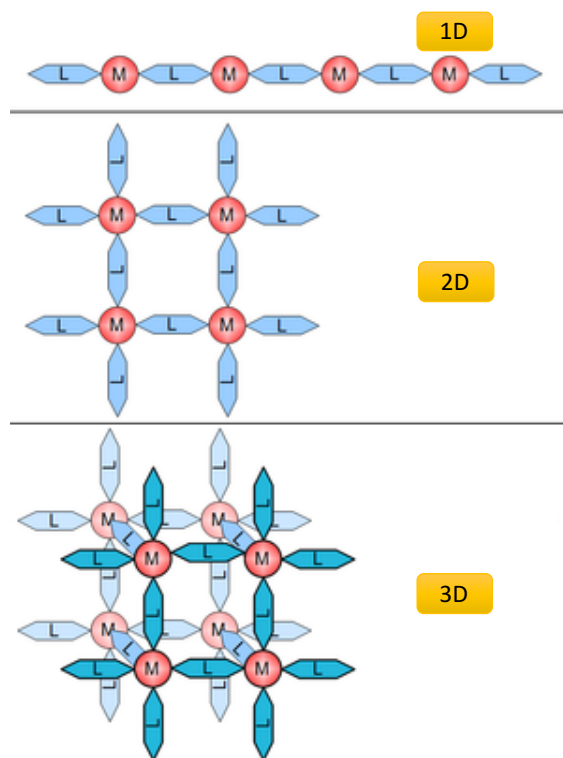


Figura 3: Variedad de dimensiones de los polímeros de coordinación.

1.2.- Tipos de unidades estructurales que constituyen los materiales híbridos

1.2.1.- Unidades estructurales inorgánicas

Los materiales híbridos pueden estar constituidos por una amplia variedad de especies metálicas, predominando por lo general los metales de transición⁷, aunque recientemente también se han preparado materiales híbridos que contienen en su composición elementos metálicos del bloque p, como por ejemplo aluminio, galio⁸ y estaño⁹, algunos del grupo de las tierras raras, como el neodimio,¹⁰ e incluso hay especies que contienen elementos de los grupos principales como el manganeso.¹¹

⁷ Rao, C. N. R., Cheetham, A.K., Thirumurugan, A., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2008**, 20.

⁸ Yang, Y. C., Wang, S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1146.

⁹ Kagan, C. R., Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C. D., *Science*, **1999**, 286, 29.

¹⁰ Serpaggi, F., G. Ferey, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2737.

¹¹ Feller, R.K., Cheetham, A. K., *Solid State Sci.*, **2006**, 8, 1121.

Cuando un centro metálico se coordina al ligando para formar un compuesto de coordinación, la estructura final dependerá de factores como son el tamaño del átomo central o ión, y las interacciones estéricas y electrónicas que se establezcan entre ambos. Así, por ejemplo, átomos o iones de las 2ª y 3ª serie de transición, debido a que son muy voluminosos, pueden dar lugar a la formación de especies con números de coordinación elevados; del mismo modo que ligandos muy voluminosos, van a favorecer la formación de especies con números de coordinación pequeños.

Sin embargo, algunos cationes metálicos que actúan como centro metálico, establecen preferencias hacia un número y poliedro de coordinación determinados, de manera que la mayor parte de las especies que forman responden a una estructura característica. Por ejemplo, el Cr(III) tiene una tendencia muy acusada a formar compuestos con índice de coordinación seis y geometría octaédrica. Sin embargo, algunos cationes como el Ni(II) no muestran una gran preferencia en cuanto al índice o poliedro de coordinación, dando lugar tanto a complejos octaédricos como tetraédricos o planocuadrados.

Como se puede ver en la figura 4, en la imagen de la izquierda vemos una estructura de un polímero de coordinación en la que el níquel presenta un entorno plano cuadrado enlazado a cuatro ligandos imidazol, en donde cada ligando imidazol actúa como puente entre dos átomos de níquel, dando lugar a una lámina bidimensional. En la imagen de la derecha se observa de nuevo una estructura laminar constituida en este caso por cadenas lineales formadas por octaedros de níquel con diferente disposición espacial, unidas por el ligando succinato ($C_4H_6O_4$).

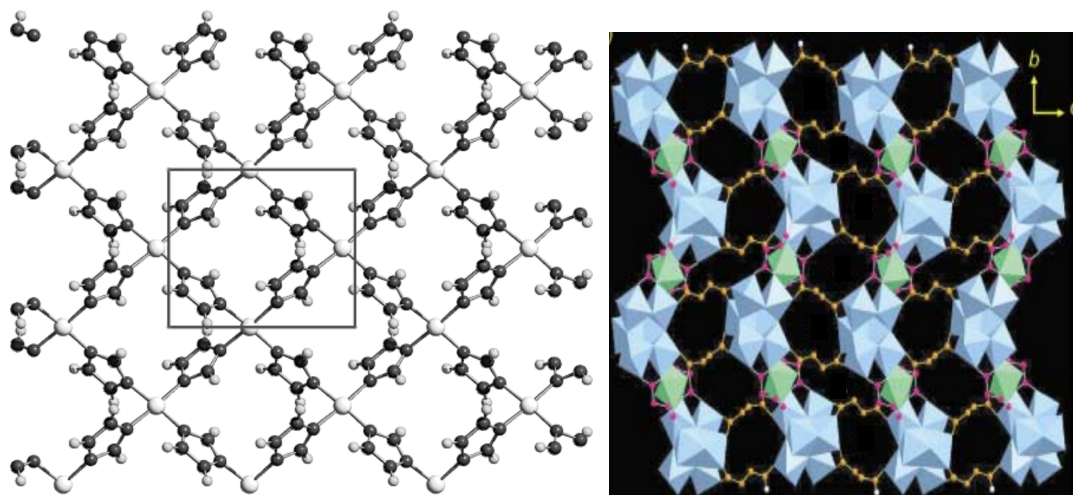


Figura 4: El dibujo de la izquierda muestra una estructura de un compuesto en el que el níquel tiene un entorno plano cuadrado¹² y en el dibujo de la derecha, el compuesto contiene centros metálicos de níquel con un entorno octaédrico.¹³

Las unidades estructurales inorgánicas además de actuar como centro metálico, pueden actuar como ligando o como contraión dentro de la estructura. En la figura 5 se observan cadenas helicodales lineales de $[(VO_2)(HPO_4)]_\infty$, donde el fosfato actúa como ligando a lo largo de la cadenas, unidas entre sí por ligandos 4,4'-bipiridina, dando lugar a una estructura tridimensional.

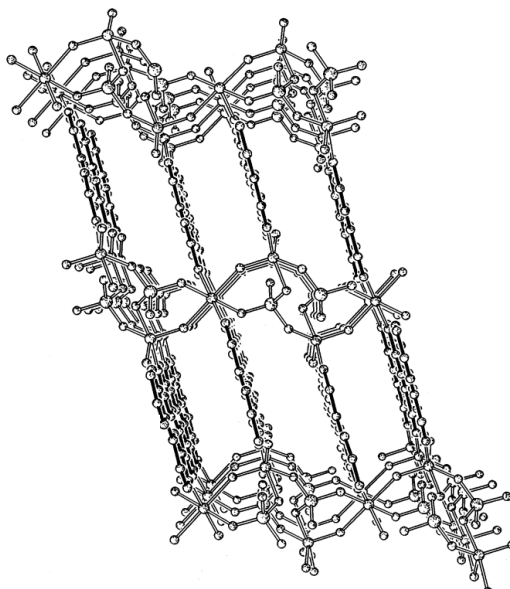


Figura 5: Ejemplo de unidad estructural inorgánica actuando como ligando.

¹² Masciocchi N., Castelli, F., Forster, P. M., Tafoya, M. M., Cheetham, A. K., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6147.

¹³ Guillou, N., Livage, C., van Beek, W., Nogues, M., Fe'rey, G., *Angew. Chem.*, **2003**, 42, 644.

En la figura 6 se ve como los cationes Ag^+ están unidos por el ligando $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (etilendiamina) formando una red 3D que tiene carga positiva, y esta es compensada por los aniones inorgánicos NO_3^- , que se encuentran en las cavidades formadas por el esqueleto. En esta estructura la unidad estructural inorgánica actúa como contraión, otra de las posibilidades citadas anteriormente.

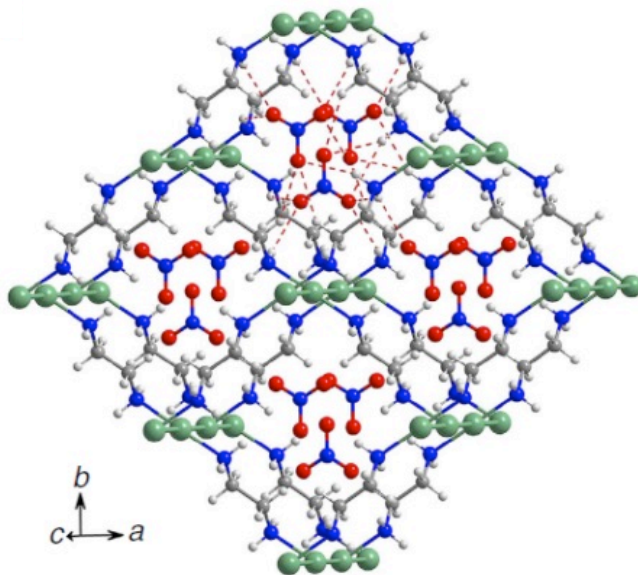


Figura 6: Ejemplo de unidad estructural inorgánica actuando como contraión.¹⁴

En el presente trabajo hemos preparado materiales híbridos en los que la componente inorgánica está constituida por BiI_3 . El bismuto es un elemento metálico, que, debido a su elevada abundancia en la naturaleza, su bajo coste, química muy rica, naturaleza no tóxica y no radioactiva (peculiaridad en los elementos pesados) es una buena elección para el diseño de nuevos materiales híbridos con una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. En este contexto, los materiales híbridos que contienen halogenobismutatos han atraído una gran atención en las últimas décadas, por las interesantes propiedades ópticas y electrónicas que presentan, detalladas posteriormente, como por ejemplo comportamiento semiconductor, comportamiento termocrómico,^{15,16,17,18} ferroelectricidad,¹⁹ etc.

¹⁴ Cai, W., Katrusiak, A., *Nature Communications*, **2014**, 5, 4337.

¹⁵ Pandey, S., Andrews, A. P., Venugopal, A., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 8705.

¹⁶ Goforth, A. M., Tershansy, M. A., Smith, M. D., Peterson, L., Kelley, J. G., Debenedetti, W. J. I., Loye, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 603.

¹⁷ Adonin, S. S., Sokolov, M. N., Abramov, P. A., Kozlova, S. G., Pishchur, D. S., Sheludyakova, L. A., Fedin, V. P., *Inorganica Chimica Acta*, **2014**, 419, 19.

¹⁸ Li, G., Hao, P., Shen, J., Yu, T., Li, H., Fu, Y., *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 11342.

Los iodobismutatos híbridos son el resultado de la combinación del triioduro de bismuto y un catión de naturaleza orgánica, que suele actuar como contracatión. La fórmula general de estos compuestos es la de $A_xBi_yI_z$, siendo A generalmente un catión orgánico monovalente. La combinación de estas dos especies se puede llevar a cabo en diferentes proporciones, siendo las principales las que se muestran en la tabla 1.

Dimensionalidad		
0D	1D	2D
$A_4Bi_8I_{28}$	AM_2I_7	
$A_3Bi_5I_{18}$		
$A_4Bi_6I_{22}$	$A_2Bi_3I_{11}$	
$A_6Bi_8I_{30}$		
$A_4Bi_5I_{19}$		
$A_4M_4I_{16}; A_3M_3I_{12}$	AMI₄	
$A_3M_2I_9$		
$A_4M_2I_{10}$	A_2MI_5	
A_3BiI_6		$A_2M_{2/3}I_4$

Tabla 1: Resumen de las proporciones principales de halometalatos (donde A es un catión monovalente).²⁰

Los haluros de Bi(III) presentan una gran variedad estructural, donde la unidad estructural fundamental son octaedros $\{BiI_6\}$,²¹ que se pueden encontrar como aniones discretos, o unidos formando desde complejos binucleares (ver figura 7) hasta octanucleares, o incluso estructuras poliméricas 2D, ver figura 8, como es el caso del catión $(Bi_{10}I_{20})^{10+}$,²² y en todas ellas podemos observar cómo los átomos de Bi están en una disposición octaédrica.

¹⁹ Leblanc, N., Mercier, N., Zorina, L., Simonov, S., Auban-Senzier, P., Pasquier, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14924.

²⁰ Mercier, N., Louvain, N., Bi, W., *CrystEngComm*, **2009**, 11, 720.

²¹ Adonin, S. A., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, 312, 1.

²² Wilson, J. T., Bleeker, W., Burke, K., Burke, K., Dewey, J., Kidd, W., Hoffman, P., Mineral, I., Strangway, D. W., Kranendonk, M. J. Van, Smithies, R. H., Hickman, A. H., Wingate, M. T. D., Bodorkos, Science, **2011**, 333, 436.

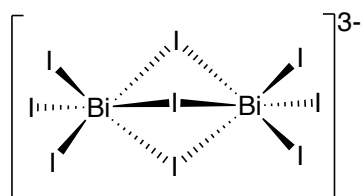


Figura 7: Ejemplo de complejo binuclear con el Bi en un entorno octaédrico.

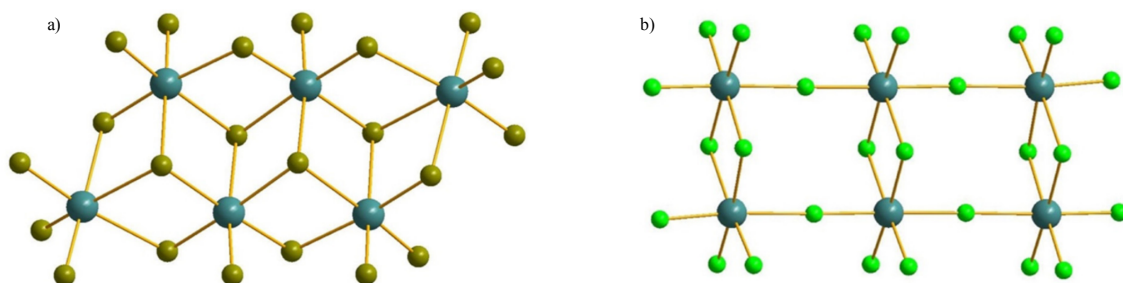


Figura 8: Red de halobismutato: a) $[\alpha\text{-Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$, b) $[\text{Bi}_6\text{X}_{22}]^{4-}$.⁴³

1.2.2.- Unidades estructurales orgánicas

En cuanto a las unidades estructurales orgánicas que componen los materiales híbridos, y que nos encontramos en la bibliografía, son muy variadas; podemos encontrar especies constituidas por moléculas pequeñas, moléculas más complejas como oligómeros, polímeros, u otras macromoléculas, como por ejemplo enzimas.^{23,24} Dichas unidades orgánicas pueden actuar como ligando, nexo de unión entre centros metálicos, y como contraión dentro de la estructura, normalmente en las cavidades que deja la estructura inorgánica.

Como hemos comentado anteriormente, la estructura del compuesto híbrido dependerá de la interacción que se establezca entre el metal y el ligando, por lo que no sólo va a ser determinante las preferencias coordinativas del metal, sino también de las características del ligando, como es el número y posición de los átomos dadores, su geometría y flexibilidad, entre otras.

Dentro de los ligandos orgánicos presentes en este tipo de materiales destacan aquellos que contienen en su estructura oxígeno como átomo dador, véase los ácidos carboxílicos^{25,27} presentes en la figura 9.

²³ Du, D. Y., Qin, J. S., Li, S. L., Su, Z. M., Lan, Y. Q., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 4615.

²⁴ Guido W. M., Vandermeulen, Klok, H. A., *Macromol. Biosci.*, **2004**, 4, 383.

²⁵ Clearfield, A., Opin, C., *Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, 495.

²⁶ Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 3.



Chemical structures of 12 pyridine-based ligands:

- 1. 4-bromo-2-(1H-imidazol-2-yl)pyridine
- 2. 1,3-bis(1H-imidazol-2-ylmethyl)pyridine
- 3. 1H-1,2,4-triazole
- 4. 1,4-bis(1H-imidazol-2-yl)pyridine
- 5. 1,4-bis(pyridin-2-yl)pyridine
- 6. 1,3-bis(pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazole
- 7. 1H-imidazole
- 8. 1,3,5-tris(4-pyridyl)-4,4',4''-trisubstituted benzene
- 9. 1,3-bis(1H-imidazol-2-yl)-2-(2,4-difluorophenyl)pyridine
- 10. 1,3-bis(1H-imidazol-2-yl)pyridine
- 11. 1,3-bis(1H-imidazol-2-yl)pyridine
- 12. 1,3-bis(1H-imidazol-2-yl)pyridine

Figura 10: Ejemplos de ligandos con N como átomo dador.

²⁷ Rao, C. N. R., Natarajan, S., Vaidhayanathan, R., *Chem.*, **2004**, *43*, 1466.

En la siguiente figura se muestra un ejemplo de polímero de coordinación que contienen en su estructura un ligando orgánico basado en piridilos (ver figura 11), el cual se coordina a través del nitrógeno al centro metálico de plata.²⁸

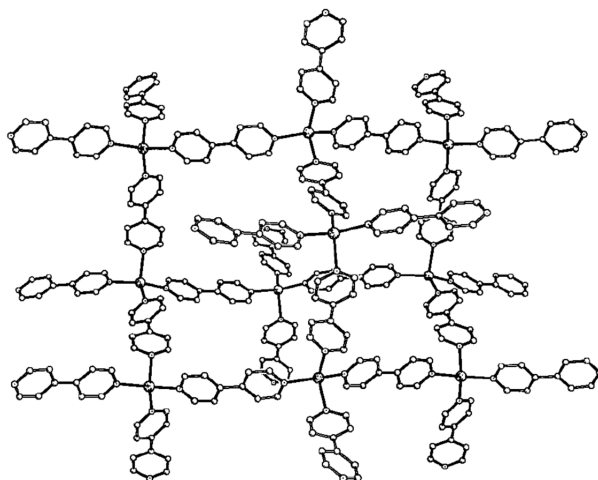


Figura 11: Parte de la estructura tridimensional del compuesto $[Ag(4,4'-bpy)_2](CF_3SO_3)$.

En este trabajo de investigación hemos preparado polihalobismutatos híbridos, en los que la componente orgánica está formada por un catión derivado de imidazol, resultado de la reacción del metilimidazol con yoduro de metilo. Los cationes derivados del imidazol han sido extensamente usados en la química organometálica,^{29,31} para la preparación de complejos metálicos que contienen al carbeno *N*-heterocíclico, resultado de la desprotonación del catión de imidazolio (ver figura 12).

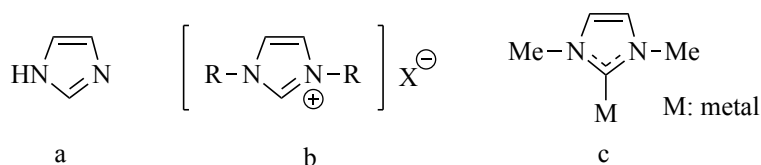


Figura 12: Imidazol (a), sal de imidazolio (b) y carbeno metálico (c)

²⁸ Liu, Y., Qi, Y., Su, Y. H., Zhao, F. H., Che, Y. X., Zheng, J. M., *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**, 3283.

²⁹ Ezugwu, C. I., Kabir, N. A., Yusubov, M., Verpoort, F., *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, 307, 188.

³⁰ Marcos, I., Domarco, O., Peinador, C., Fenández, A., Fernández, J. J., Vázquez-García, D., García, M. D., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 4182.

³¹ Naya, L., Vázquez-García, D., Fernández, A., López-Torres, M., Ojea, V., Marcos, I., Vila, J. M., Fernández, J. J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 422.

Sin embargo, en este trabajo el catión derivado del imidazol se ha empleado como contracción de la componente inorgánica. En la figura 13, se resumen algunos de los cationes orgánicos que se han empleado como contracciones orgánicas en polihalobismutatos híbridos.

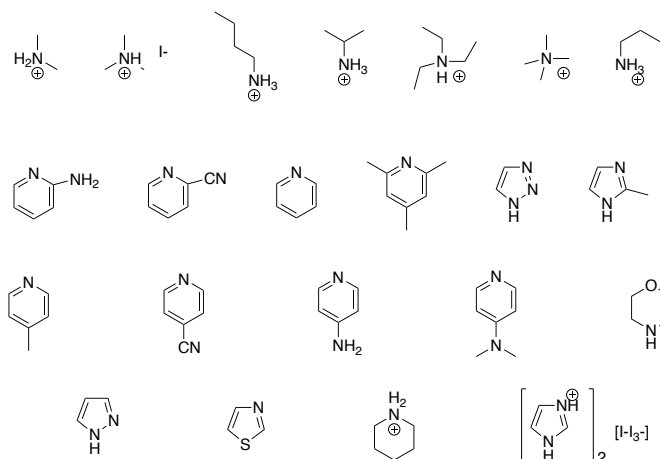


Figura 13: Antecedentes de unidades estructurales orgánicas empleadas.³²

En este contexto, recientemente, nuestro grupo de investigación ha preparado un nuevo material polihalobismutato híbrido con el contracción $(C_3H_3N_2)_2$. La estructura cristalina del compuesto contiene dos especies iónicas, el catión dimetildiimidazolio, ocupando las cavidades situadas entre la estructura inorgánica, y aniones de halobismutato $(Bi_2X_{10})^{4-}$, ver figura 14. Los aniones forman dímeros que comparten aristas de los octaedros de $\{BiX_6\}$ con dos ligandos haluro puente.³³ Además, se ha descrito que este compuesto presenta interesantes propiedades optoelectrónicas.

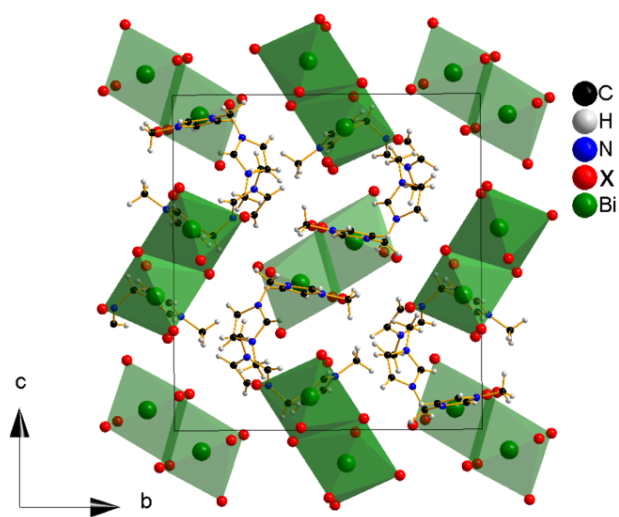


Figura 14: Estructura cristalina del $[Dim]_2[Bi_2X_{10}]$ a temperatura ambiente.

³² Mercier, N., Louvain, N. and Bi, w., *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 720.

³³ García Fernández, A., Marcos Cives, I., Platas Iglesias, C., Castro García, S., Vázquez García, D., Fernández, A., Sánchez Andújar, M., *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 13, 7655.

1.3.- Métodos de síntesis

La preparación de materiales híbridos puede llevarse a cabo a través de diferentes métodos de síntesis que varían, desde una simple mezcla física de los reactivos, hasta métodos más sofisticados que permiten la obtención de materiales híbridos a escala nanométrica.

Los principales métodos empleados para la síntesis de estas especies, mediante la reacción de la componente inorgánica y la orgánica, son el autoensamblaje y la formación de cristales, dado que la principal técnica de determinación estructural es la difracción de rayos X de monocristal, es importante la obtención de cristales con calidad y tamaño adecuado a través de los siguientes métodos:³⁴

- ✚ Síntesis mecanoquímica: este método sencillo involucra reacciones, en estado sólido principalmente, inducidas por la energía mecánica que se produce durante el proceso de molienda. Es muy usada porque promueve las reacciones entre sólidos de forma cuantitativa en ausencia de disolvente, o en su defecto, con mínimas cantidades. Con este método se obtienen materiales policristalinos, esto es un inconveniente a la hora de caracterizarlos, ya que no se puede determinar la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.
- ✚ Síntesis mediante evaporación lenta: es un método sencillo de obtención de monocristales que se puede utilizar en caso de que los componentes sean solubles en un mismo disolvente. Se prepara una disolución saturada y se lleva al recipiente adecuado donde se permite la salida lenta del disolvente. Hay que tener cuidado con que llegue a sequedad por la pérdida del disolvente de cristalización, presencia de impurezas o la formación de agregados. Por un lado, en este método se emplean pequeñas cantidades de reactivos y presenta un fácil control de los parámetros sintéticos. Por otro lado, está el inconveniente de encontrar el disolvente adecuado en el que sean solubles las dos especies, no se puede controlar la estequiometría del producto y conlleva unos tiempos de preparación muy largos.
- ✚ Síntesis mediante difusión lenta: se emplea en el caso de que los reactivos de partida no sean solubles en el mismo disolvente. Para ello, se preparan las

³⁴ Rao C. N. R., Biswas, K., (2015), *Essentials of Inorganic Material Synthesis*, Bangalore, India, Wiley.

disoluciones de interés en dos disolventes diferentes. Una vez mezclados, pasado un tiempo, se formarán cristales en la interfase de las dos disoluciones. Es un método sencillo que permite la obtención de monocristales, pero tiene una elevada dificultad a la hora de evitar la formación de precipitados y a la hora de buscar un disolvente adecuado, que no sea coordinante al metal.

✚ Síntesis hidro/solvotermal: son reacciones llevadas a cabo en un medio acuoso (hidrotermal) o en un medio orgánico (solvotermal). Se emplea en el caso de que las reacciones químicas no tengan lugar a temperatura ambiente o cuando hay dificultades para disolver los reactivos de partida. La síntesis hidrotermal se realiza a temperaturas superiores 100°C y a 1 bar, y la solvotermal a $T > T_{eb}$ del disolvente empleado. En estas condiciones de alta temperatura y presión, los reactivos menos solubles se disuelven y se favorece la reacción química. En este tipo de síntesis hay muchos parámetros a controlar, destacando los reactivos de partida, tipo y volumen de disolvente, la temperatura de trabajo, el tiempo que dura el tratamiento térmico, etc. Se emplea para la obtención de óxidos metálicos, calcogenuros, MOFs, zeolitas y nanomateriales por la gran variedad de ventajas que presenta. Entre ellas destacan que se pueden obtener compuestos híbridos de los metales de transición y se pueden preparar fases metaestables que no se pueden preparar a temperatura ambiente. Mediante este método se pueden preparar, monocristales, polvos policristalinos e incluso nanopartículas dependiendo de las condiciones de síntesis. Actualmente se está profundizando en la síntesis ionotermal, que se basa en el empleo de líquidos iónicos como disolventes³⁵ y de microondas como fuente de energía.

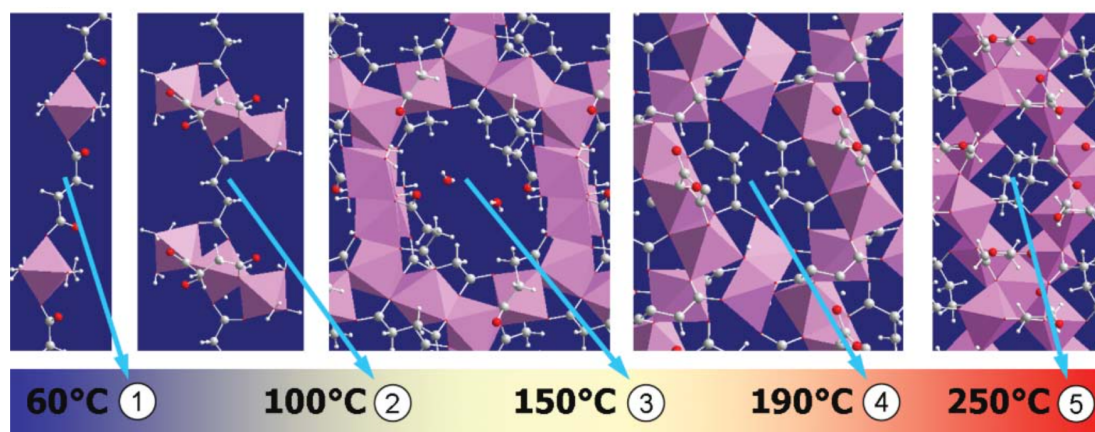
Como se ha mencionado antes, hay parámetros importantes que debemos controlar a la hora de sintetizar los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, la temperatura, el pH y el disolvente empleado, ya que en muchos casos influyen en el tipo de estructuras que se pueden formar.³⁶ En cuanto al disolvente, elegir uno en el que sea soluble el reactivo orgánico y el inorgánico simultáneamente es una tarea complicada, por lo que en muchos casos se emplean disolventes no acuosos, como por ejemplo DMF, DMSO, o incluso mezclas de disolventes.

³⁵ Guillou, N., Livage, C., van Beek, W., Nogues, M., Ferey, G., *Angew. Chem., Int.*, **2003**, *42*, 644.

³⁶ Forster, P. M., Stock, N., Cheetham, A. K., *Angew. Chem., Int.*, **2005**, *44*, 7608.

La formación de los productos por lo general depende de factores termodinámicos, no cinéticos, por lo que la variable tiempo no es muy determinante.³⁷

Por último, en cuanto a la temperatura destacar que puede influir en la formación de estructuras de diferentes geometrías y dimensionalidades. Como se puede ver en la figura 15, el succinato de cobalto presenta 5 fases diferentes en función de la temperatura, desde 60 hasta 250°C, pasando de ser un compuesto hidratado 1D a baja temperatura, hasta un compuesto 2D que se corresponde con el óxido metálico anhidro.



*Figura 15: Variación de la dimensionalidad de la estructura en función de la temperatura.*³⁸

1.4.- Propiedades y aplicaciones

Los materiales híbridos formados por la combinación de compuestos orgánicos e inorgánicos han permitido obtener especies con propiedades y estructuras cristalinas, que no poseen por separado los componentes que los constituyen. En el caso particular de los materiales estudiados en esta memoria, los haluros de bismuto destacan por sus propiedades ferroeléctricas, semiconductoras, fotovoltaicas, fotoluminiscencia y termocrómicas.³⁹

Los materiales ferroeléctricos presentan una estructura cristalina no centrosimétrica y un eje polar, donde los dipolos eléctricos se ordenan paralelamente dando lugar a una polarización. Además, la orientación de la polarización se puede

³⁷ Jhung, S. H., Lee, J.-H., Forster, P. M., Ferey, G., Cheetham, A. K. and Chang, J.-S., *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7699.

³⁸ Cheetham A. K., Rao, C. N. R., Russell K. F., *Chem. Commun.*, **2006**, 4780.

³⁹ Kapoor, M. P., Inagaki, S., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2006**, 79, 1463.

modificar mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Los materiales FE se emplean en diferentes dispositivos tecnológicos, como, por ejemplo, radares, comunicación inalámbrica (TV, telefonía móvil, wifi), almacenamiento de información digital, etc. Entre estos compuestos híbridos con propiedades FE podemos destacar el $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}]\text{BiX}_5$,⁴⁰ el $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SbCl}_5$ ⁴¹ entre otros.

Recientemente, se ha descrito que los haluros de plomo, en particular la perovskita híbrida MAPbI_3 , donde MA es el catión dimetilamina, presentan unas propiedades fotovoltaicas con una eficiencia similar a la de los semiconductores de silicio, los empleados actualmente en los paneles solares. La principal ventaja del compuesto MAPbI_3 es que este se puede preparar mediante métodos de bajo coste. Sin embargo, el principal inconveniente de los haluros de plomo es la toxicidad del metal. En este contexto, una alternativa al uso de compuestos de plomo es la sustitución de este metal por un metal no tóxico como el bismuto. Por ello, recientemente, los estudios de los haluros de bismuto se han incrementado por sus interesantes propiedades semiconductoras y fotovoltaicas, haciendo que estos materiales tengan un gran interés en la preparación de celdas solares fotovoltaicas. El iodobismutato de metilamonio⁴² es un ejemplo de material híbrido de bismuto con propiedades ópticas y semiconductoras adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas.

Para dichas aplicaciones, se necesita que el material sea semiconductor eléctrico y tenga un “band gap” óptico de aproximadamente 1.5 eV, es decir debe absorber la mayor parte de la radiación visible del espectro visible.

Otra de las aplicaciones es el termocromismo, que es la capacidad que tienen los materiales para cambiar de color en función de la temperatura a la que estén. Esta propiedad no es habitual, pero se observa con relativa frecuencia en haluros de bismuto. En cuanto al origen de esta propiedad, se ha descubierto que las transiciones estructurales o los cambios de fase pueden estar asociadas con los cambios de color. También hay ejemplos de cambios de color que no están asociados a transiciones de fase y que relacionan dicha propiedad con la expansión térmica del material, en

⁴⁰ Owczarek, M., Szklarz, P., Jakubas, R., Miniewicz, A., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 7285.

⁴¹ Przestawski, J., Piecha-Bisiorek, A., Jakubas, R., *Journal of Molecular Structure*, **2016**, 1110, 97.

⁴² Hoye et al, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 2605.

particular a variación de las distancias, dando como resultado cambios en la energía de los orbitales asociados con las transiciones electrónicas responsables del color observado.^{43,44} Normalmente el termocromismo es reversible con la temperatura, como por ejemplo, en las fases híbridas del cluster trinuclear $\{\text{Bi}_3\text{I}_{11}\}$ y derivados de la 1,10-fenantrolina⁴² o en el compuesto $[\text{Dim}]_2[\text{Bi}_2\text{X}_{10}]$ ($\text{X} = \text{Br}^-, \text{I}^-$).⁴⁵

Los materiales termocrómicos pueden ser empleados en seguridad alimentaria y farmacéutica, ya que, sólo con el cambio de color del material se puede conocer la temperatura sin necesidad de realizar una medición. Otros campos de aplicación son pinturas o esmaltes inteligentes donde el color de la pintura nos indique la temperatura, por ejemplo, en un recipiente puede indicarnos la temperatura aproximada a la que se encuentra el líquido que contiene. Otra aplicación sería en edificaciones sostenibles, donde se puede controlar la luz reflejada por la edificación con el objetivo de mantener una temperatura confortable en interior del edificio.

⁴³ Goforth, A. M., Tershansy, M. A., Smith, M. D., Peterson, L., Kelley, J. G., DeBenedetti, W. J. I., Loye, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 603.

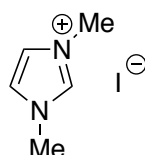
⁴⁴ Pandey, S., Andrews, Alex P., Venugopal, A., *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 8705.

⁴⁵ García Fernández, A., Marcos Cives, I., Platas Iglesias, C., Castro García, S., Vázquez García, D., Fernández, A., Sánchez Andújar, M., *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 13, 7655.

2.- OBJETIVOS

Teniendo en cuenta los antecedentes descritos en la introducción, en el presente Trabajo Fin de Máster se plantea la **preparación de nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos**, basados en cationes derivados del imidazol como componente orgánica, en concreto el ioduro de dimetilimidazol, y triioduro de bismuto como componente inorgánica, la **determinación estructural** de los materiales preparados y el estudio de sus **propiedades funcionales**. Estos objetivos planteados se desarrollarán de la siguiente forma:

- ✚ Síntesis de ioduro de dimetilimidazol y su caracterización estructural mediante técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN).



- ✚ Preparación de los materiales híbridos de diferentes estequiometrías 1:1 y 3:2 [(Me₂Im)I:BiI₃] , mediante difusión lenta.
- ✚ Caracterización estructural y de estabilidad térmica de los materiales híbridos obtenidos, mediante difracción de rayos X de monocristal y polvo y análisis térmico.
- ✚ Estudio de diferentes propiedades funcionales como, por ejemplo, propiedades de absorción de luz visible y ultravioleta, termocromismo y propiedades de transporte eléctrico.
- ✚ Interpretación de los resultados obtenidos.

3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- Disolventes y reactivos

3.1.1.- Disolventes

Se han empleado los disolventes listados a continuación, purificados en su caso tal como se indica.

- ✚ Diclorometano⁴⁶ (Panreac, 99,8%)
- ✚ Dimetilformamida (Panreac, 99,8%)
- ✚ Dietiléter (Panreac, 99,7%)
- ✚ Metanol (Panreac, 99,8%)
- ✚ Agua desionizada (equipo Merck Millipore Direct-Q ® 5UV)

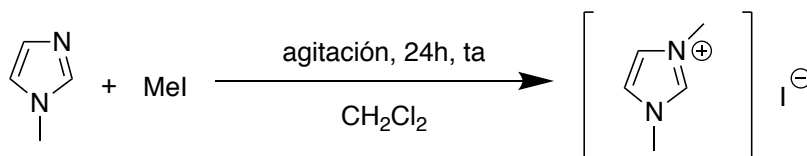
3.1.2.- Reactivos

Se utilizaron los reactivos listados a continuación, tal y como han sido suministrados por los respectivos proveedores:

- ✚ Metilimidazol (Acros Organics, 99%)
- ✚ Triioduro de bismuto (Acros Organics, 99%)
- ✚ Ioduro de metilo (Sigma-Aldrich, 99%)
- ✚ Ácido iodhídrico (Sigma-Aldrich, 57%)

3.2.- Síntesis de los compuestos

3.2.1.- Síntesis del Ioduro de Dimetilimidazol (C₅H₉N₂)⁺ [I]⁻ (Me₂Im)I



⁴⁶ Se secó el disolvente por reflujo sobre pentóxido de fósforo y destilación bajo atmósfera de nitrógeno con previo secado en cloruro cálcico.

La síntesis del ioduro de dimetilimidazol se llevó a cabo empleando técnicas Schlenck, bajo atmósfera de nitrógeno. Sobre una disolución de 0.354 ml (0.004 mol) de metilimidazol en diclorometano seco (15 mL), se añadieron 0.278 ml (0.004 mol) de ioduro de metilo. La mezcla de reacción se agita magnéticamente durante 24h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se eliminó el disolvente en la línea de vacío, obteniéndose un aceite amarillo. Se tritura dicho aceite con 5 mL de Et₂O, dando lugar a la formación de un sólido amarillo, que se filtra a vacío rápidamente y se almacena en una caja seca debido a que resulta ser una especie muy higroscópica.

Rendimiento: 61.9%

¹H RMN (300 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz) δ= 9.06 (s, 1H, H₁), 7.69 (s, 2H, H₃), 3.85 (s, 6H, H₂).

¹³C RMN (100.6 MHz, DMSO, δ ppm, J Hz) δ = 137.43 (s, C₁), 123.84 (s, C₃), 36.35 (s, C₂).

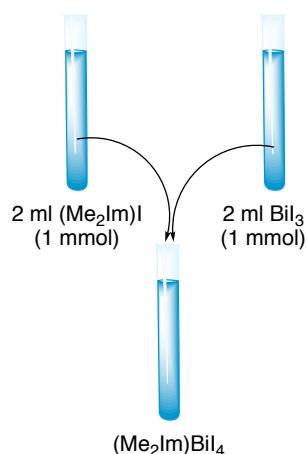
3.2.2.- Síntesis de los materiales híbridos (Me₂Im)BiI₄ y (Me₂Im)₃Bi₂I₉

Para la preparación de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos se ha empleado un método de síntesis que consiste en la mezcla directa de los reactivos correspondientes en disolución, en la relación estequiométrica adecuada. Se prepara por un lado una disolución de la sal metálica de triioduro de bismuto (componente inorgánica), y por otro, una disolución del ioduro de dimetilimidazol (componente orgánica), se mezclan y se deja reposar durante un tiempo, a partir del cual se comienzan a formar los cristales del correspondiente material híbrido.

3.2.2.1.- Síntesis de (Me₂Im)BiI₄ (Compuesto 1):

Para la síntesis del compuesto (Me₂Im)BiI₄ se requiere una estequiometría 1:1 [(Me₂Im)I:BiI₃]. Se prepara una disolución acuosa 0,5 M (2 mL) de (Me₂Im)I (336.4 mg, 0.00015 mol) y una disolución en DMF 0,5 M (3 ml) de BiI₃ (884,7 mg, 0,00015 mol). La preparación de la disolución de la sal metálica requiere el uso de ultrasonidos para ayudar a disolver el sólido, con los disolventes previamente filtrados con un filtro de 0.45 micras para eliminar las partículas que tenga en suspensión. Una vez preparadas ambas disoluciones, se toma una alícuota de 2 mL de cada una de ellas para llevar a

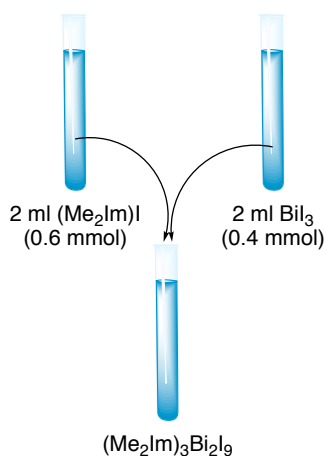
cabo la mezcla de las mismas bajo un proceso de difusión lenta. Al cabo de 24 horas se observa la formación de una gran cantidad de cristales rojos, que se filtran a vacío y se lavan con 5 mL de metanol.



3.2.2.2.- Síntesis de $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (Compuesto 2):

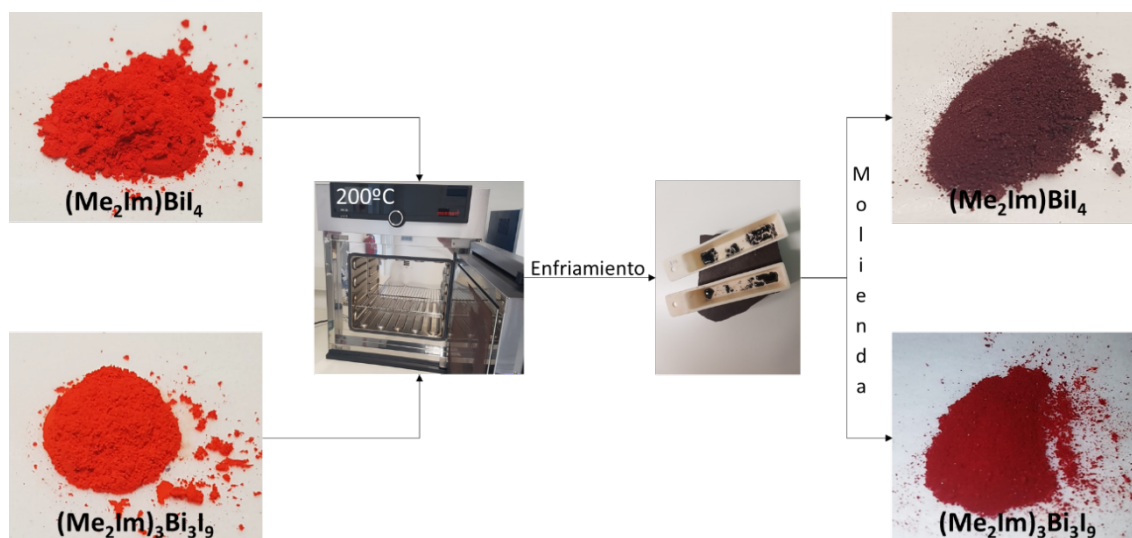
En el caso del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ la estequiometría que se emplea es 3:2 $[(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}:\text{BiI}_3]$. En este caso se prepara una disolución acuosa 0.2 M (10 ml) de BiI_3 , para lo cual se disuelven 1180.1 mg (0.002 mol) en 10 ml de DMF, se le añade 1 ml de HI, y a continuación se calienta a 100°C con agitación, hasta total disolución de la sal, y se filtra a través de un filtro de disco de 0.45 micras en una jeringa. Por otra parte, se prepara una disolución acuosa 0.3 M de $(\text{Me}_2\text{Im})\text{I}$, pesando 137.4 mg (0.6 mmol) y se disuelven en 2 ml de agua.

Una vez preparadas ambas disoluciones se lleva a cabo un proceso de difusión lenta, empleando para ello 2 mL de cada una de las disoluciones. Después de 24 horas se aprecia la aparición de cristales rojos, que se filtran a vacío y se lavan con 5 mL de metanol.



3.2.2.3.- Preparación de fases fundidas de $(Me_2Im)BiI_4$ y $(Me_2Im)_3Bi_2I_9$

Una vez obtenidos los correspondientes cristales de los materiales híbridos $(Me_2Im)BiI_4$ y $(Me_2Im)_3Bi_2I_9$, se someten ambos a un proceso de molienda, y a continuación se introducen en un horno a 200°C durante dos horas. Finalizado este tiempo el material fundido se vuelve a moler, obteniendo los materiales fundidos correspondientes.



3.3.- Caracterización

3.3.1.- Microscopía óptica

Esta técnica se ha utilizado para observar la morfología, homogeneidad y tamaño de partícula de los materiales híbridos preparados. Para ello se ha empleado un microscopio USB PCE-MM 200, con aumentos de 10X a 200X. Este microscopio muestra objetos en tiempo real en la pantalla del ordenador (1280 x 1024 píxeles), lo que también ha facilitado el manejo de los materiales.

3.3.2.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica que resulta, en general, de extraordinaria utilidad para la elucidación estructural de los compuestos orgánicos, convirtiéndose por ello en una herramienta clave para el estudio del catión orgánico empleado en el presente trabajo.

La preparación de las muestras para la realización de los espectros de RMN se ha realizado en los tubos propios de la técnica, empleando como disolvente dimetil sulfóxido deuterado, DMSO-d₆ (Euriso-Top 99.80%).

Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C-{¹H} se registraron en el espectrofotómetro BRUKER AV-300F (300.0 MHz para ¹H) en el Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) y BRUKER AVANCE III HD 400 MHz (100.6 MHz para ¹³C-{¹H}) en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI), respectivamente.

Para el procesado de los espectros obtenidos se empleó el programa MestRe Nova.

3.3.3.- Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X de monocristal ha sido fundamental en la determinación de la estructura cristalina de los materiales sintetizados. Por otra parte, la técnica de difracción de rayos X de polvo policristano ha sido empleada para la determinación de la pureza y cristalinidad de los productos obtenidos durante la realización de este trabajo.

En los ensayos de difracción de rayos X de monocristal, el registro de las medidas de intensidad de la radiación difractada por los monocristales fue realizado en un difractómetro Bruker-Nonius modelo x8 ApexII dotado de: un detector de transferencia de carga CCD, una fuente de radiación monocromática MoK α 1 (λ = 0.71073 Å) y un monocromador de grafito. Un sistema de refrigeración por corriente de nitrógeno modelo Kyroflex, fue utilizado para las medidas tomadas a baja temperatura. Esta instrumentación se encuentra en la Unidad de Análisis Estructural de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña.

Los máximos de difracción fueron recogidos mediante el método de barrido omega-phi y corregidas de los efectos de Lorentz y de polarización. La corrección de absorción se realizó mediante un método semiempírico sostenido en la repetición de medidas de las reflexiones equivalentes por simetría contenido en el programa SADABS. El software Apex2 V.1.0-27, Bruker Nonius 2005, se empleó para la integración de datos mientras que las estructuras fueron resueltas por métodos directos y

refinadas por el método de mínimos cuadrados de matriz completa. El proceso resolución y refinamiento estructural se realizó con el paquete de programas WinGX.⁴⁷

Las medidas de difracción de rayos X de polvo policristalino fueron realizadas en un difractómetro de rayos X Siemens modelo D5000, con fuente de radiación de Cu(K α)= 1.5418 Å. El equipo se encuentra disponible en la Unidad de Análisis estructural de los servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de Universidad de A Coruña.

Las condiciones de medida fueron: un intervalo angular de medida de $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ y una velocidad de barrido de $1^\circ (2\theta) / \text{min}$ (paso= $0.005^\circ (2\theta)$, tiempo de paso= 3s).

3.3.4.- Análisis termogravimétrico (ATG)

La termogravimetría es una técnica que determina la variación de masa de una muestra en función de la temperatura. En este trabajo se realizó un análisis termogravimétrico dinámico, en el cual cada muestra se calienta en una atmósfera inerte de nitrógeno controlada, con una rampa de temperatura prefijada. El análisis por termogravimetría resulta interesante porque aporta información sobre la estabilidad térmica y la composición de una muestra, así como de los posibles intermedios formados y la composición del residuo final.

En este trabajo, con el ATG se obtuvo información sobre la estabilidad térmica de los materiales sintetizados. Para ello se diseñó un programa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 900°C, con un incremento de 5°C cada minuto. El análisis se realizó en un equipo TA Instruments STD 2960 en modo simultáneo TGA-DTA, bajo atmósfera controlada de nitrógeno. El equipo se encuentra disponible en la Unidad de Espectroscopía Molecular de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la universidad de A Coruña.

⁴⁷ L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **2012**, 45, 849.

3.3.5.- Calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, “DSC”)

El análisis por calorimetría diferencial de barrido o análisis DSC, es una técnica calorimétrica que determina el flujo calórico diferencial empleado al mantener a la misma temperatura, una muestra de referencia inerte y la muestra del material que se desea caracterizar. Esta técnica, permite estudiar los procesos térmicos como cambios de fase, transiciones estructurales, magnéticas o cualquier tipo de transición que, en caso de haberla, se manifieste con un cambio en la energía térmica del sistema.

La muestra del material sintetizado y la de referencia inerte (en este trabajo se empleó In) se colocan en distintos recipientes de aluminio en el interior del equipo de medida, el cual va a seguir una rampa de calentamiento programada. Cuando la muestra sufre una transición térmica mediante un cambio físico o químico, con la correspondiente emisión o absorción de calor, el equipo adiciona energía térmica, bien sea a la muestra o a la referencia, con el fin de mantener la misma temperatura entre ambas. Este aporte de calor aportado por el equipo queda registrado y representando el flujo de calor frente a la temperatura, se observa en qué punto se ha producido la transición térmica.

Las medidas de análisis térmico se realizaron con ayuda del Dr. Ramón Artiaga, en un equipo DSC de flujo de calor modelo TA Instruments MDSC Q-2000 perteneciente al grupo de Ingeniería Industrial II de la Universidad de A Coruña. Este equipo dispone de una unidad de refrigeración asistida por módulos Peltier. Para la realización de los experimentos DSC se diseñó un ciclo térmico de calentamiento y enfriamiento desde -20°C hasta 250°C, con una rampa de calentamiento/enfriamiento de 10°C/min.

3.3.6.- Absorción de UV-Vis

Las medidas de espectroscopia óptica de reflectancia difusa de las muestras de polvo policristalino, se realizaron a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro de doble haz Jasco V-730 UV-Vis con monocromador único, que funciona desde 200 hasta 900 nm. Se usó BaSO₄ como referencia de reflectancia no absorbente. Los datos de reflectancia frente a la energía se usaron para estimar el “band-gap” del material,

convirtiendo la reflectancia en datos de absorbancia de acuerdo con la ecuación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Donde R es los datos de reflectancia y $\alpha = K/S$ donde K es el coeficiente de absorción y S es el coeficiente de “scattering”.

3.3.7.- Espectroscopia de impedancias

La espectroscopia de impedancias es una técnica muy versátil para la caracterización del comportamiento eléctrico de materiales e interfaces, resultando una técnica particularmente útil en sistemas complejos, que presentan acoplados diferentes procesos.

En este trabajo, se ha empleado esta técnica para el estudio de las propiedades de transporte eléctrico de los materiales obtenidos. Para ello, se realizaron medidas de impedancia compleja, variando la frecuencia y la temperatura en el registro de las medidas. El equipo empleado registró valores de impedancia en función de la temperatura (en el rango de -123°C a 77°C), en un amplio rango de frecuencias (10 Hz – 1 MHz) y aplicando un voltaje a.c. de 1 V. El equipo empleado consta de los siguientes componentes: analizador de impedancia Solartron 1260, criostato Janis Research Company modelo SuperVariTemp SVY200T y un controlador de temperatura Lakeshore 332. El software SMART se empleó para el control del equipo y programación de las medidas y el software ZVIEW para la visualización de los resultados y el análisis de los diagramas de impedancia.

4.- INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La sal de dimetilimidazolio, figura 16, fue preparada por reacción del metilimidazol con ioduro de metilo como se comentó anteriormente.

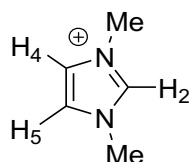


Figura 16: Cation dimetilimidazolio.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto permite confirmar la metilación del metilimidazol por la aparición de un singlete a un desplazamiento de 3,85 ppm, que integra por seis protones, correspondiente a los dos metilos equivalentes. El hecho de que se observe una única señal para los dos metilos, nos indica que su entorno químico es equivalente debido al carácter simétrico de esta sal de imidazolio.

La señal singlete a 9.06 ppm se asigna al protón H_2 , muy desplazada a campo bajo por la proximidad a los dos átomos de nitrógeno. Los otros dos protones del anillo H_4/H_5 aparecen como otra señal singlete a 7.69 ppm, siendo de nuevo equivalentes.

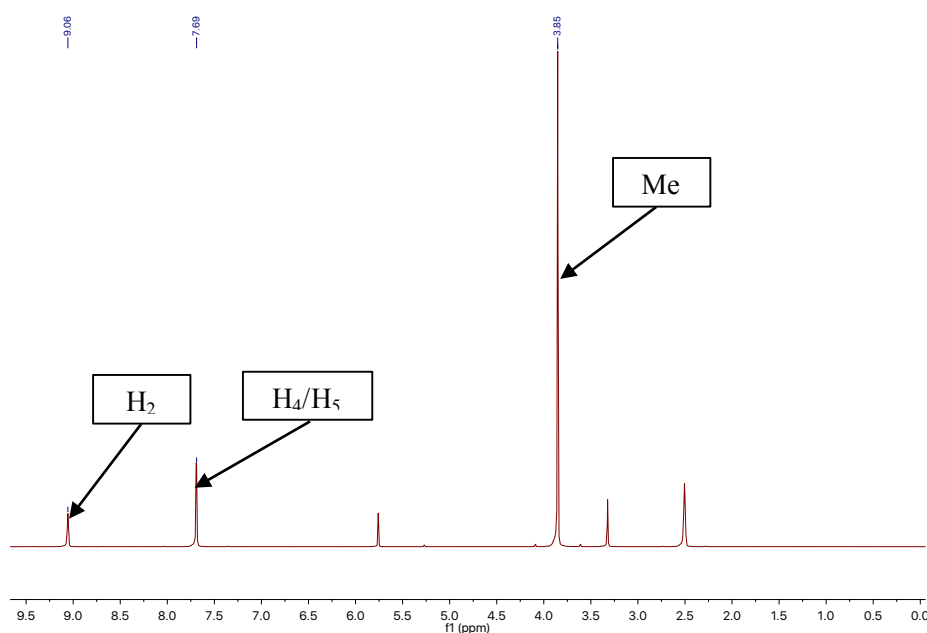


Figura 17: RMN de ^1H del ioduro de dimetilimidazolio (DMSO-d_6).

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de nuevo resultan de gran utilidad a la hora de llevar a cabo la caracterización estructural de especies orgánicas. La asignación de las señales suele ser sencilla por comparación con las especies precursoras, y además, el hecho de poder realizar experimentos DEPT, en los se invierten las señales de los carbonos secundarios, desaparecen las señales de los carbonos cuaternarios, y no sufren ninguna modificación las de los carbonos primarios o terciarios, nos ayuda a complementar la información.

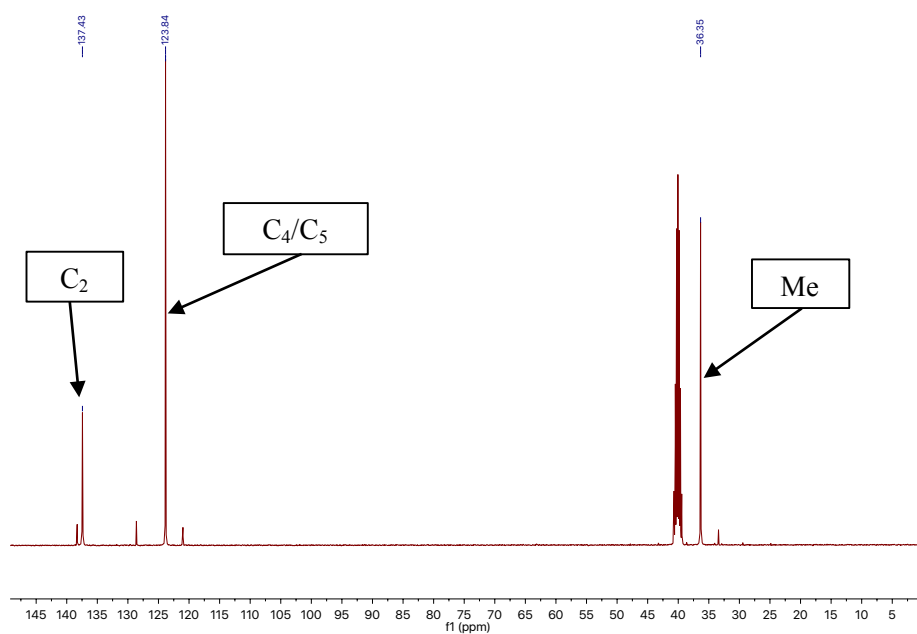


Figura 18: RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ del ioduro de dimetilimidazol ($\text{DMSO}-d_6$).

En el espectro de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ aparece una señal a campo bajo, a 137.43 ppm, correspondiente al C_2 . El resto de carbonos del anillo de imidazol C_4/C_5 se asignan a 123.84 ppm, equivalentes entre sí por el plano de simetría presente en la molécula. Finalmente, a campo alto se observa la señal de los grupos metilo, a 36.35 ppm.

4.2.- Difracción de rayos X (DRX)

Se ha conseguido determinar la estructura de los compuestos sintetizados mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal. El compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ tiene una simetría triclinica con grupo espacial (P-1). Mientras que el compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ muestra una simetría ortorrómbica con grupo espacial Aba2 (no centrosimétrico). Los principales datos cristalográficos de ambos compuestos se recogen en la tabla A1 del anexo.

4.2.1.- Descripción de la estructura del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$

La figura 19 muestra la estructura cristalina del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$, como se puede observar, la estructura consiste en cadenas lineales aniónicas de iodobismutato del tipo $[\{\text{Bi}_2\text{I}_8\}_n]^{2n-}$ y cationes de dimetilimidazolio $(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2)^+$ intercalados entre las cadenas. Por lo tanto, el $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ tiene una conectividad unidimensional 1D a lo largo del eje cristalográfico a .

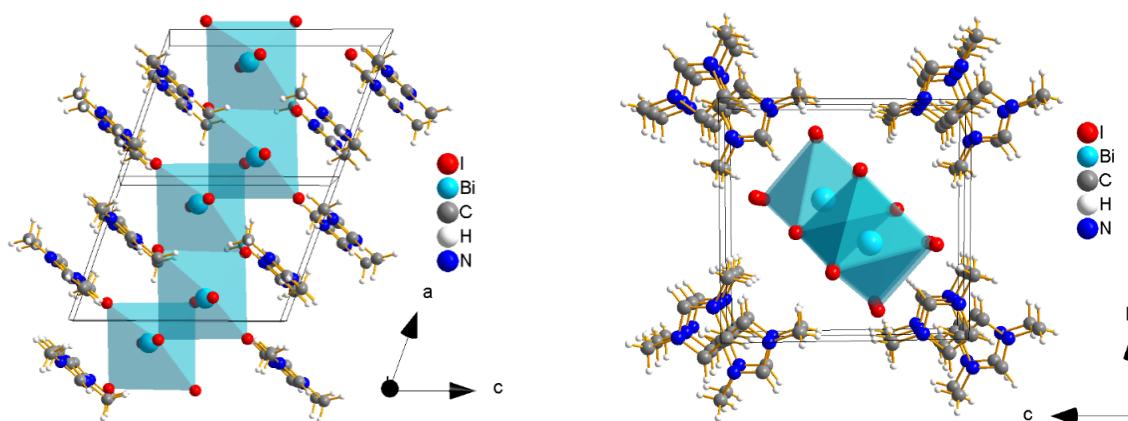


Figura 19: Estructura cristalina del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ a la temperatura de 100 K.

Dentro de las cadenas $[\{\text{Bi}_2\text{I}_8\}_n]^{2n-}$, el catión bismuto se encuentra en un entorno octaédrico rodeado por seis aniones yoduro (véase figura 20), de los cuales cada catión bismuto comparte un yoduro ecuatorial y otro axial con un catión vecino, y otro lado comparte dos aniones ecuatoriales con otro octaedro vecino, dando lugar a la formación de cadenas infinitas a lo largo del eje cristalográfico a . En cada octaedro $\{\text{BiI}_6\}$, tenemos que cuatro de los yoduros están actuando como ligandos puente entre dos cationes bismuto vecinos, y dos yoduros están actuando como ligandos terminales.

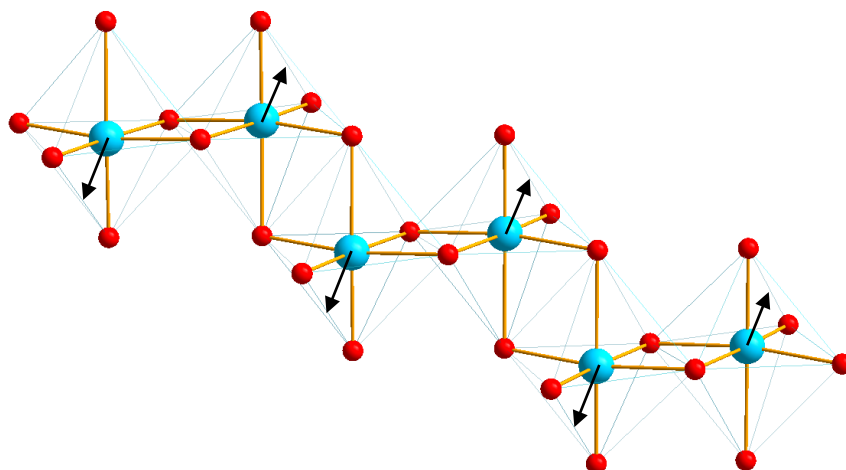


Figura 20: Detalle de las cadenas $[\{Bi_2I_8\}_n]^{2n}$ donde se puede observar el entorno octaédrico de los cationes bismuto. Las flechas indican la dirección de desplazamiento de los cationes Bi^{3+} del centro del octaedro.

Los octaedros están distorsionados, observándose que las distancias de enlace Bi-I son diferentes: las distancias de enlace Bi-I de los yodos puente (I_1 , I_1' , I_3 , I_3') son largas, en torno a 3.15 Å, y las distancias Bi-I de los yodos terminales (I_2 y I_4) son más cortas que las distancias puente, aproximadamente 2.9 Å, ver tabla 2.

(Me₂Im)BiI₄ T= -173°C	
Bi-I₁	3.064(1) Å
Bi-I₁'	3.333(1) Å
Bi-I₂	2.931(1) Å
Bi-I₃	3.101(1) Å
Bi-I₃'	3.226(1) Å
Bi-I₄	2.904(1) Å

Tabla 2: Distancias de enlace Bi-I del compuesto $(Me_2Im)BiI_4$ a $T = -173^\circ C$.

Estos resultados concuerdan con los observados en la bibliografía donde la distancia de enlace de los ligandos yodo puente es más larga que la de los ligandos terminales.⁴⁸

Por otra parte, el catión Bi^{3+} se encuentra desplazado del centro del octaedro hacia la arista formada por los ligandos terminales (véase figura 20). Estos cambios en

⁴⁸ Adonin, S. A., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, 312, 1.

las distancias y en el desplazamiento del catión se deben al cambio en la distribución de la densidad electrónica entorno al catión Bi^{3+} . Hay un desplazamiento del par de electrones solitario del orbital $6s^2$ en la dirección de los enlaces halógenos puente, en particular hacia el I_1 . Esto conduce a una elongación del enlace $\text{Bi}-\text{I}_1$ y un acortamiento del enlace opuesto. Se puede resumir en que el catión de bismuto no está posicionado en el centro del octaedro. Además, para minimizar las repulsiones $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$, se producen desplazamientos cooperativos a lo largo de las cadenas, donde los cationes bismuto se desplazan en direcciones opuestas (ver figura 20). Dentro de las cadenas se observa que hay dos distancias bismuto-bismuto, una larga 4.685 Å y la siguiente corta 4.574 Å, alternándose a lo largo de toda la cadena.

Por su parte, los ángulos *cis* I-Bi-I están en el rango 85.91 - 95.68°, ligeramente diferentes con respecto al octaedro regular de ángulos de 90°, reafirmando la distorsión del octaedro.

Los cationes dimetilimidazolio están distribuidos entre las cadenas aniónicas de iodobismutato, donde se encuentran apilados formando columnas a lo largo del eje *a*, y la orientación se alterna mediante una rotación de 180° entre cada catión. (véase figura 21).

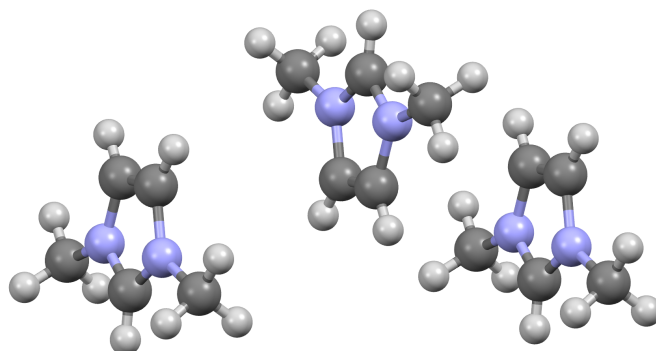


Figura 21: Detalle de la estructura cristalina, donde se puede visualizar el modo de apilamiento de los cationes Me_2Im .

La distancia entre los cationes orgánicos de dimetilimidazolio es de aproximadamente 4.20 Å, por lo tanto, se puede descartar la existencia de interacciones de “ π -stacking” entre estos cationes.

Por otra parte, las interacciones entre el catión dimetilimidazolio y las cadenas de iodobismutato se corresponden con la distancia más corta entre el yodo terminal (I_4) y el carbono situado entre los dos nitrógenos ($3.50(1) \text{ \AA}$ y $3.63(1) \text{ \AA}$), ver figura 22, que presenta una carga parcial positiva, dando lugar a interacciones electrostáticas entre las cadenas $[\{\text{Bi}_2\text{I}_8\}_n]^{2n-}$ a través de los aniones yoduro terminales y el catión dimetilimidazolio.

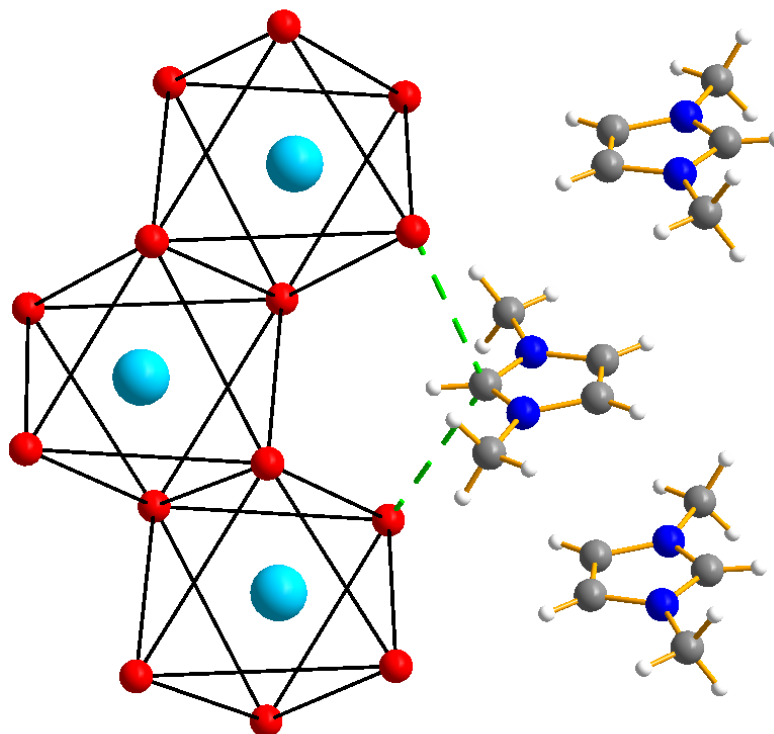


Figura 22: Detalle de la estructura cristalina, donde se puede visualizar la interacción catión-anión.

4.2.2.- Descripción de la estructura del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

La figura 23 muestra la estructura cristalina del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, este es una especie iónica formada por cationes dimetilimidazolio ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$)⁺ y aniones iodobismutatos. Estas unidades iónicas son dímeros de fórmula $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$, donde dos octaedros $\{\text{BiI}_6\}$ comparten una cara con tres ligandos yoduro puente y tres yoduros terminales.

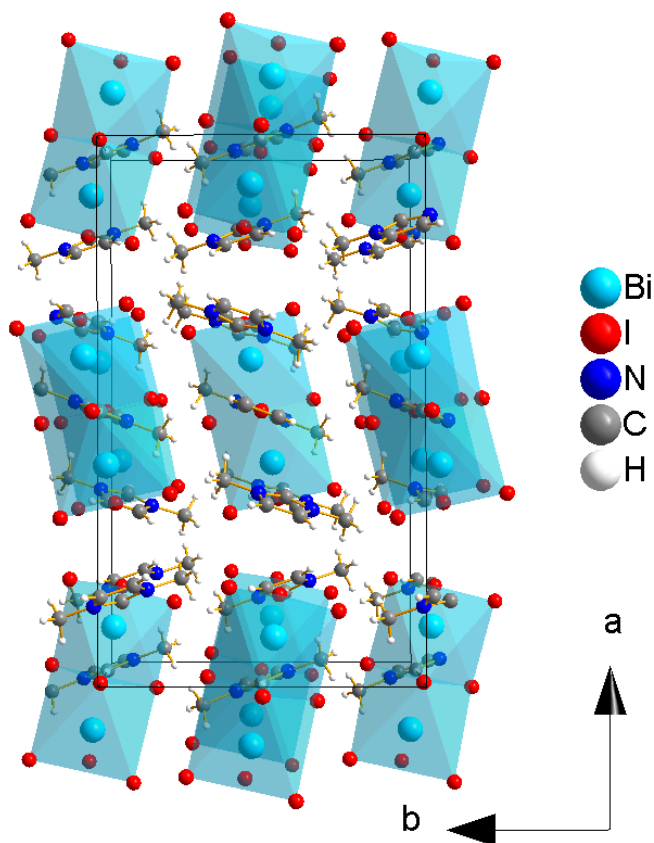


Figura 23: Estructura cristalina del $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

Los dos octaedros que se forman en el dímero están distorsionados observándose que las distancias de enlace Bi-I son distintas, las distancias de los enlaces Bi-I_{puente} (I₃, I_{3'} y I₄) son notablemente más largas, en torno a 3.25 Å, que las distancias Bi-I_{terminal} (I₁, I₂ y I₅), que son aproximadamente de 2.95 Å, ver tabla 3.

$(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ T= -173°C	
Bi-I₁	2.952(1)
Bi-I₂	2.956(1)
Bi-I₃	3.276(1)
Bi-I_{3'}	3.238(1)
Bi-I₄	3.258(1)
Bi-I₅	2.941(1)

Tabla 3: Distancias de enlace Bi-I del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ a $T=100$ K.

Esta diferencia en las distancias de enlace Bi-I, donde los enlaces Bi- μ_2 -I son más largos que con los yodos terminales, se ha observado también en el compuesto **1** y se ha descrito en la bibliografía.⁴⁹ En la unidad dimérica inorgánica, el átomo de bismuto está desplazado hacia la cara del octaedro formada por los tres yoduros terminales, ya que su distancia es menor, 2.95 Å, que con los tres yoduros puente, 3.25 Å, confirmando el desplazamiento del centro del octaedro para minimizar las repulsiones debido a la elevada carga. (ver figura 24).

Los ángulos *cis* Bi-I, están en el rango 83.42 - 97.29°, ligeramente modificados respecto al octaedro regular de 90°, confirmando así, también, la distorsión del octaedro.

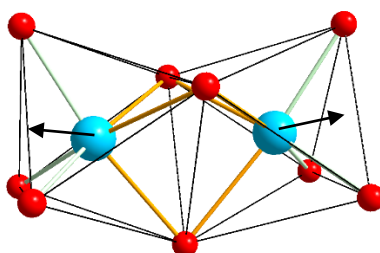


Figura 24: Detalle de la estructura cristalina donde se puede visualizar los dímeros $[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{3-}$. La flecha indica la dirección de desplazamiento de los cationes bismuto.

Como se observa en la figura 25, los cationes imidazol están colocados entre los dímeros alternando la orientación de los átomos de nitrógeno. También se ve que las separaciones entre los tres dimetilimidazolios son diferentes y que entre cada pareja de imidazoles hay dos distancias ligeramente diferentes (3.935 Å y 3.903 Å), ver figura 25.

⁴⁹ Adonin, S. A., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, 312, 1.

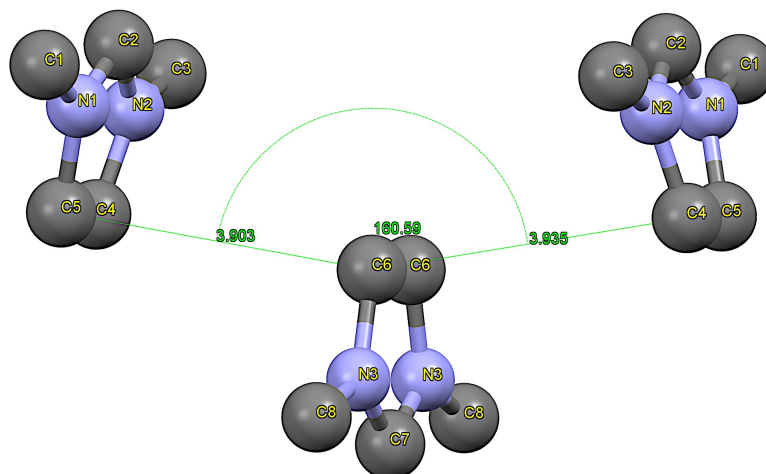


Figura 25: Detalle de estructura cristalina del compuesto $(Me_2Im)_3Bi_2I_9$, donde se muestra la disposición de los cationes dimetilimidazol.

En lo referente a las interacciones entre los dímeros $(\text{Bi}_2\text{I}_9)]^{3-}$ y los cationes dimetilimidazol, la distancia más corta entre el anillo aromático y el dímero es la distancia $\text{I}_5\text{-C}_1$ (4.18(1) Å), como se puede ver en la figura 26. Al igual que en el compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$, el átomo de C situado entre los dos átomos de N interacciona electrostáticamente con dos aniones yoduro terminales.

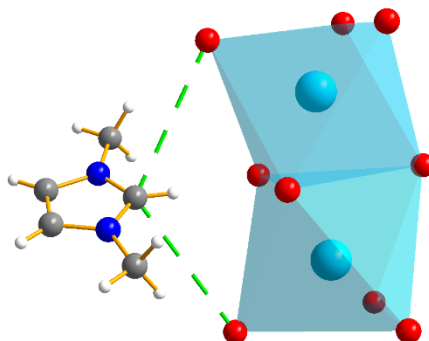


Figura 26: Detalle de estructura cristalina del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, donde se muestra la interacción entre catión y anión.

4.3.- DRX polvo cristalino

Para determinar la pureza de los materiales obtenidos, se ha llevado a cabo el estudio mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino a temperatura ambiente, obteniendo los difractogramas correspondientes y comparándolos con los simulados con el programa Mercury 3.8⁵⁰ a partir de los datos de monocristal obtenidos anteriormente.

A continuación se muestra la figura 27 donde se compara el difractograma de polvo de los compuestos sintetizados con los simulados.

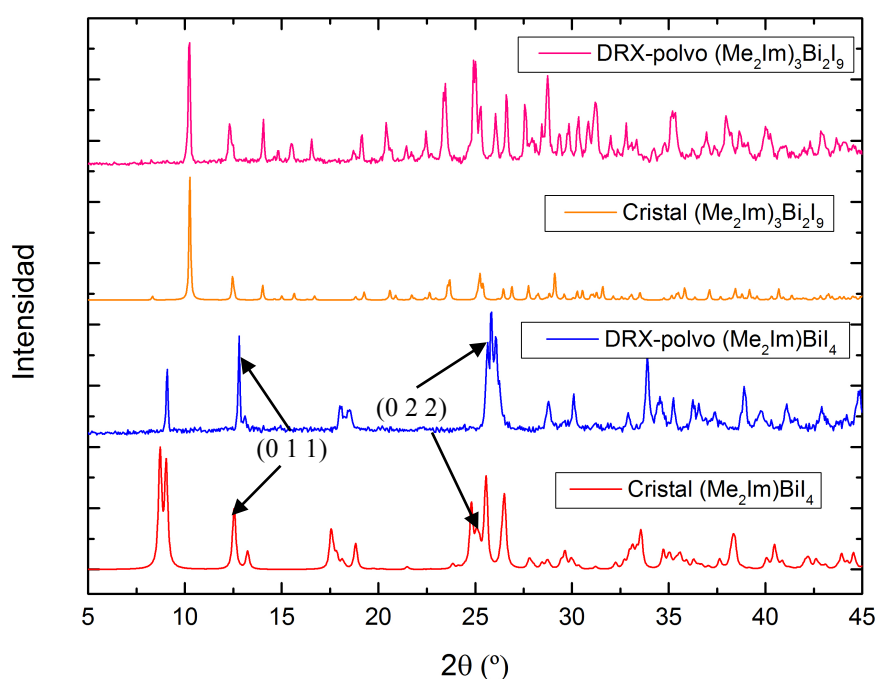


Figura 27: Comparación de los difractogramas simulados y los experimentales.

Como se puede observar en los dos compuestos, los difractogramas obtenidos experimentalmente son muy similares a los de referencia, y los máximos de difracción experimentales se corresponden con los de referencia. Esto implica que se ha conseguido la síntesis pura de los compuestos objeto de estudio.

⁵⁰ Mercury CSD 2.0 - new features for the visualisation and investigation of crystal structures, C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, J. Appl. Cryst., **41**, 466-470, 2008.

En cuanto al compuesto **1**, $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$, se observa que las intensidades de dos máximos [planos (0 1 1) y (0 2 2)] son más elevadas que en el de referencia (ver figura 27). Este comportamiento se observa en materiales donde las partículas presentan una elevada anisotropía en su forma. En la figura 28 se muestra una microfotografía donde se puede observar que las partículas tienen forma de agujas. Esta morfología explica la presencia de orientaciones preferenciales en el difractograma, y además, estos resultados nos indican que las agujas crecen a lo largo del eje a , coincidiendo con la dirección de las cadenas lineales aniónicas de iodobismutato del tipo $[\{\text{Bi}_2\text{I}_8\}_n]^{2n-}$ y el apilamiento de los cationes de dimetilimidazolio $(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2)^+$.

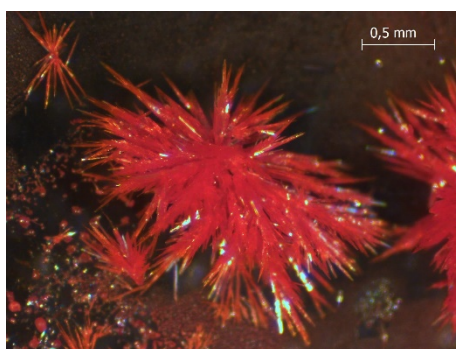


Figura 28: Imagen de los cristales con microscopía óptica.

4.4.- Análisis del comportamiento térmico (ATG, DSC)

Para conocer el comportamiento térmico durante la calcinación de los materiales que se están estudiando, se realizó el análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (en inglés, *Differential Scanning Calorimetry* o DSC) en atmósfera inerte de N₂. El tratamiento térmico se realizó desde temperatura ambiente hasta 900°C con una rampa de calentamiento de 5°C / min.

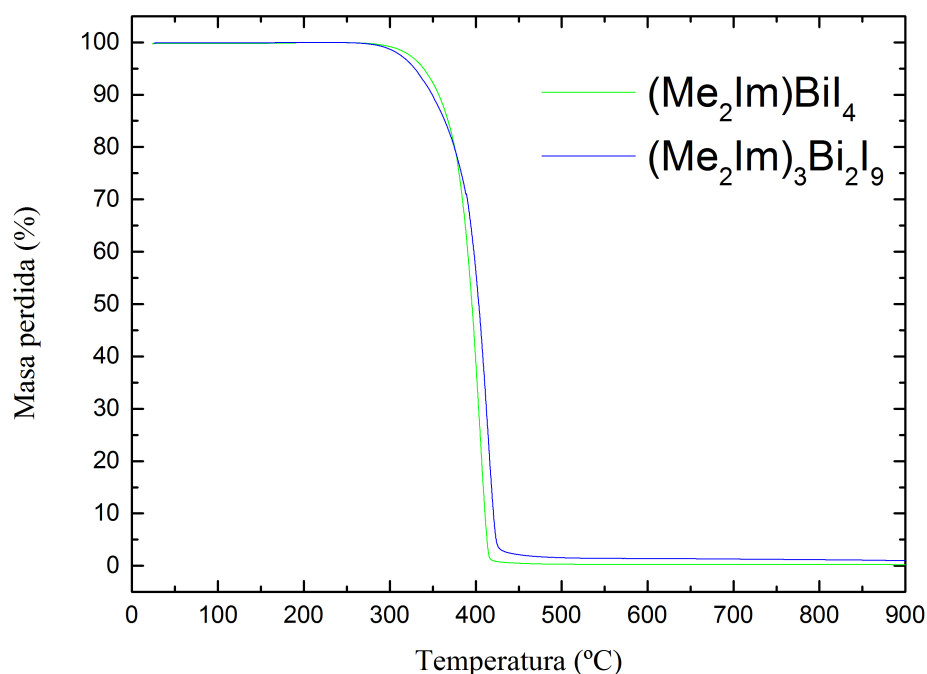


Figura 29: Termograma de los compuestos $(Me_2Im)BiI_4$ y $(Me_2Im)_3Bi_2I_9$.

La figura 29 muestra las pérdidas de masa en función de la temperatura de los dos compuestos $(Me_2Im)BiI_4$ y $(Me_2Im)_3Bi_2I_9$. Ambos compuestos son estables hasta una temperatura de 300°C, a partir de dicha temperatura los materiales pierden masa hasta 400°C, donde los materiales se han volatilizado completamente.

En este contexto, indicar que la temperatura de ebullición del imidazol es 257°C y la del BiI₃ 542°C,⁵¹ por lo que la temperatura de pérdida de masa observada para los compuestos $(Me_2Im)BiI_4$ y $(Me_2Im)_3Bi_2I_9$ es intermedia entre la temperatura del imidazol y BiI₃.

⁵¹ Lide, D. R., (2008-2009), *CRC Handbook of Chemistry and Physics 89th Edition*, London, UK, CRC Press.

En la figura 30 y 31 se muestran las curvas de DSC de calentamiento y enfriamiento de los compuestos $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, respectivamente. En el caso del de compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$, se observa un pico endotérmico a una temperatura de 193.5°C . En el otro compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, se observa un pico endotérmico a 168.5°C durante el proceso de calentamiento. Para ambos materiales, dicha transición corresponde con el punto de fusión. Durante el proceso de enfriamiento se observa un pico ancho a 121.6°C en el $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y a 93.6°C en el $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, en los dos casos endotérmicos, que se corresponden con la solidificación del material (ver tabla 4).

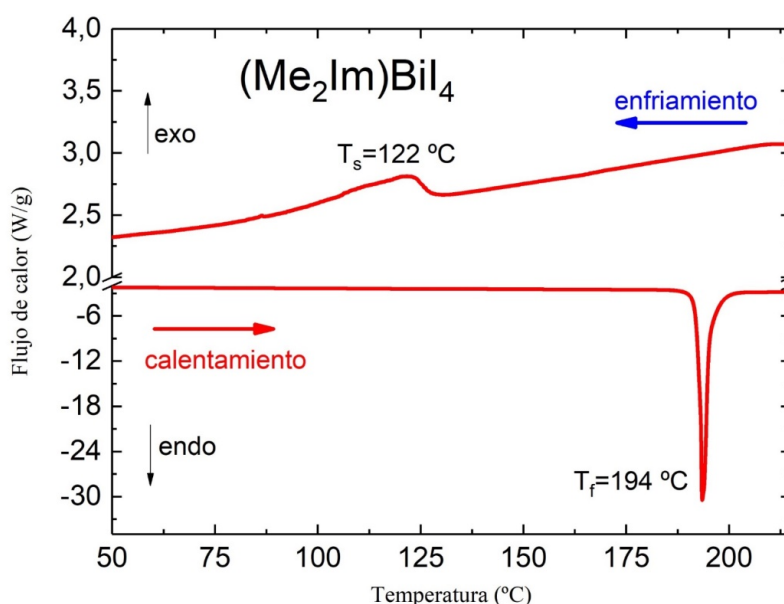


Figura 30: Diagrama de DSC del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$.

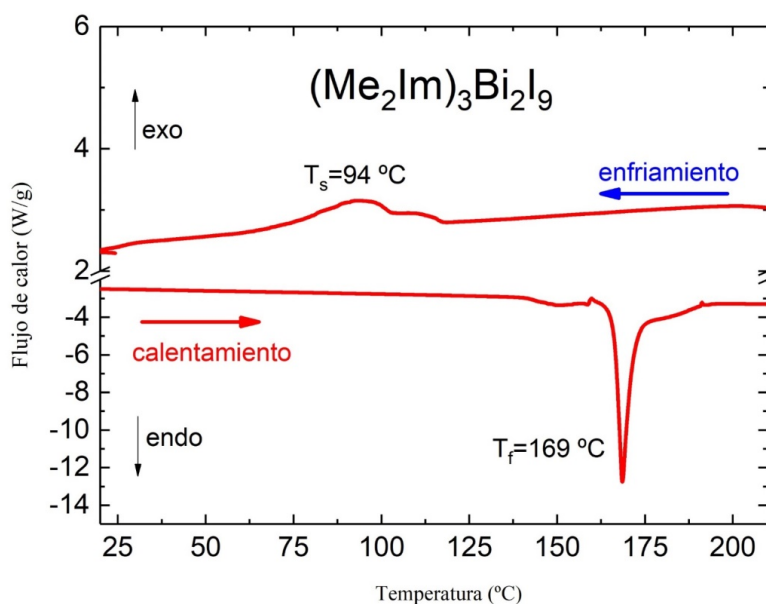


Figura 31: Diagrama de DSC del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

La diferencia observada entre los dos DSC radica en que la temperatura de fusión del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ es superior a la del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. Esto se puede justificar debido a la presencia de cadenas lineales en la estructura del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y de interacciones iónicas en el compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, ya que las interacciones a lo largo de la cadena tienen mayor fortaleza de enlace que las interacciones electrostáticas presentes entre los dímeros y los cationes dimetilimidazolio, elevando la temperatura para el mismo proceso térmico.

	$(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$		$(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	
	calentamiento	enfriamiento	calentamiento	enfriamiento
ΔH (J/g)	36.96	1.69	27.55	7.01
T (°C)	193.5	120.6	168.5	92.6

Tabla 4: Energías asociadas a los procesos que se ven en los dos DSC.

Como se puede observar la entalpía (ΔH) de la fusión y la solidificación (tabla 4) son muy diferentes en ambos materiales, en especial para el $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$. Estos nos indica que ambos procesos no son reversibles, por lo que se ha realizado una caracterización de los materiales después de ser fundidos y enfriados hasta temperatura ambiente.

Una vez realizado el estudio de DSC se comprueba que la temperatura de fusión de los dos compuestos es cercana a 200°C, por lo que se someten al proceso de fusión en la mufla a esa temperatura durante 2 horas y se dejan enfriar lentamente dentro de la misma hasta temperatura ambiente, siguiendo el esquema del apartado 3.2.2.3.

Se han obtenido los difractogramas de la figura 32 donde se comprueba que el $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$, se ha vuelto completamente amorfo. Este cambio se debe a que con el proceso de fusión se desorganizan las cadenas $[\{\text{Bi}_2\text{I}_8\}_n]^{2n-}$ y al enfriar, estas no se han reorganizado para volver a formar la estructura cristalina, quedando completamente amorfo el material.

En el caso del $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, el difractograma muestra máximos de difracción muy poco intensos, esto indica que el material es parcialmente cristalino, coexistiendo

regiones amorfas y cristalinas. En este caso, el material es una especie iónica de dímeros aniónicos $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$ y cationes $(\text{Me}_2\text{Im})^+$, durante el proceso de fusión se desordenan los iones, pero al enfriar, hay una reorganización parcial, aunque otra parte no cristaliza, quedando amorfo, por eso en el difractograma de la figura 32 se ve una mezcla de amorfo y cristalino.

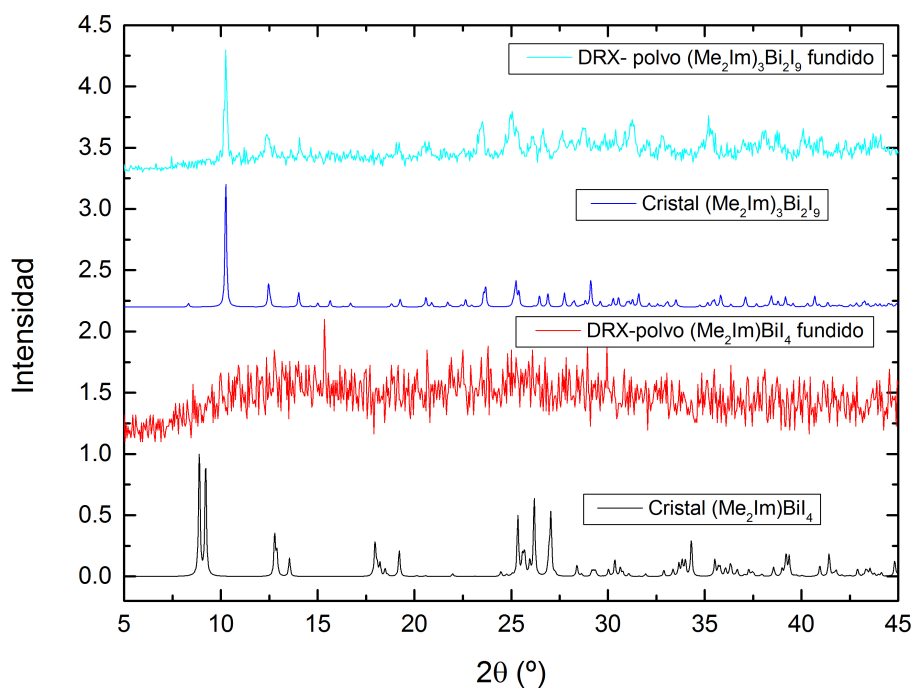


Figura 32: Comparación de los difractogramas de los compuestos y una vez pasado el proceso de fusión.

4.5.- Espectroscopia de absorción de UV-Vis

Los compuestos $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ policristalinos presentan una banda de absorción hasta 560 nm y 566 nm, respectivamente (ver figura 33). Estos valores fueron determinados mediante el mínimo de la primera derivada de las curvas de la figura 33.

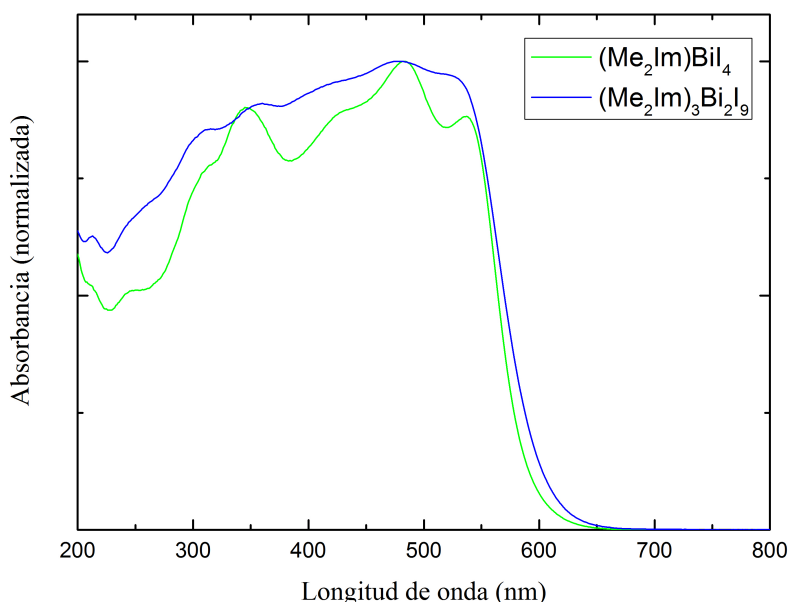


Figura 33: Espectro de absorción UV-Vis de los compuestos $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

El “band-gap” óptico fue calculado, para los dos compuestos, con la ecuación de Kubelka-Munk, obteniéndose unos valores de 2.16 eV para $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y 2.13 eV para $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. (ver figuras A1 y A3 del anexo).

En el caso de las fases fundidas, el rango de la banda aumenta hacia la longitud de onda del rojo, aumentando la longitud de onda. En el caso de $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ es hasta 626 nm y en el $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ es hasta 599 nm, valores que fueron determinados mediante el mínimo de la primera derivada de las curvas de la figura 34 y figura 35.

Al comparar el $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y el $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ fundido, como se comprueba en la figura 34, la banda de la fase fundida se desplaza 66 nm hacia longitud de onda mayores, ampliando su rango de absorción.

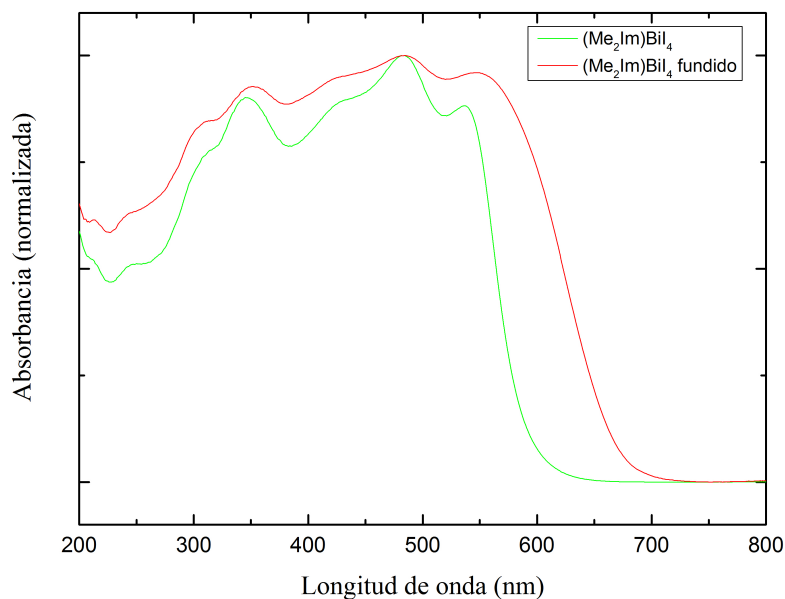


Figura 34: Espectro de absorción del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ fundido.

En el caso del $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y su fundido, representados en la figura 35, ocurre lo mismo que en el compuesto **1**: la banda de absorción del compuesto fundido se desplaza unos 33 nm hacia longitudes de onda mayor, ampliando también su rango de absorción.

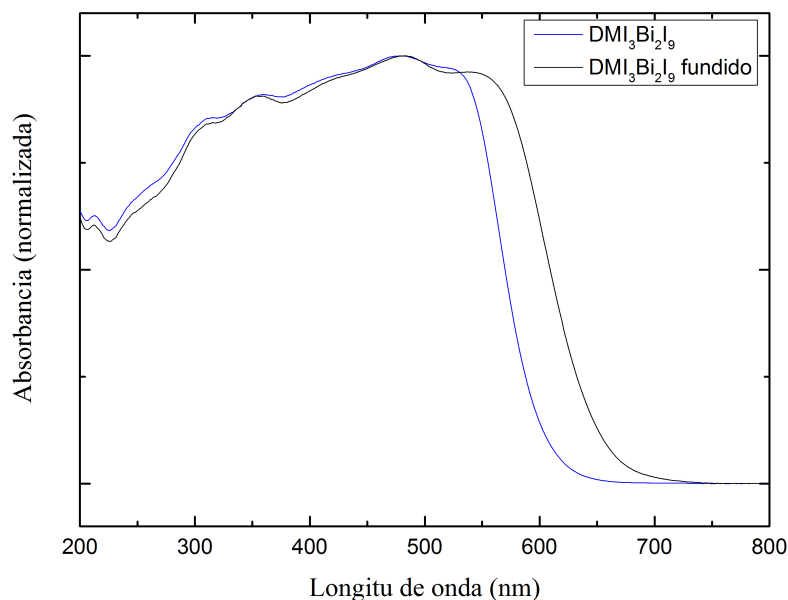


Figura 35: Espectro de absorción del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ fundido.

El “band-gap” correspondiente a estas dos especies, calculados con la ecuación de Kubelka-Munk, es de 1.98 eV en el caso del $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ (ver figura A2 del anexo) y de 2.01 eV en el de $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (ver figura A4 del anexo).

Compuesto	“Band-Gap” (eV)
$(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$	2.16
$(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ fundido	1.98
$(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	2.13
$(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ fundido	2.01

Tabla 5: “Band-gap” de los compuestos $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ y sus correspondientes fundidos.

Los valores de “band-gap” obtenidos de la tabla 5 son similares a los reportados en la bibliografía para halobismutatos con ioduro como ion, que corresponde a 1.9 eV.⁵²

⁵² García-Fernández, A., Marcos-Cives, I., Platas-Iglesias, C., Castro-García, S., Vázquez-García, D., Fernández, A. and Sánchez-Andújar, M., *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 13, 7655.

4.6.- Termocromismo

Como se comentado en la introducción, se ha descrito en la bibliografía que los compuestos basados en ioduros de bismuto pueden presentar termocromismo. Como se puede ver en la figura 36, que muestra las fotografías de los cuatro compuestos a diferentes temperaturas, todos son rojos a temperatura ambiente, a -150°C se atenúa el color hasta anaranjado y a 150°C se vuelven rojos oscuros. En el caso del compuesto **1** se han sacado fotos a un monocristal a diferentes temperaturas, comprobando el cambio de color antes citado, ver figura 37.

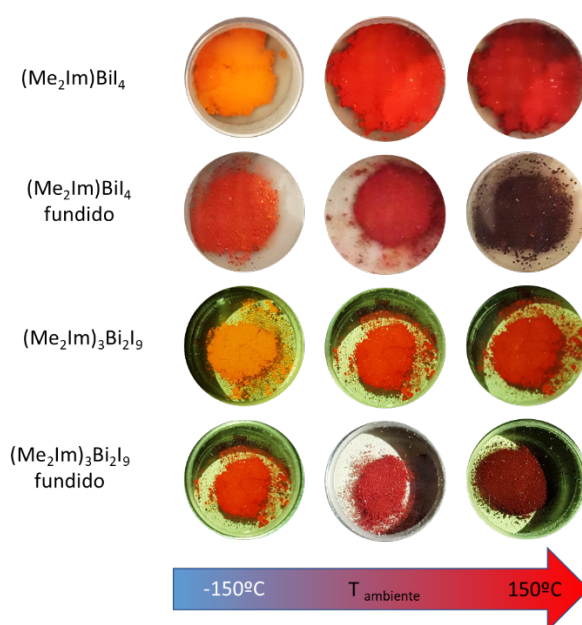


Figura 36: Fotografías de los compuestos a diferentes temperaturas.

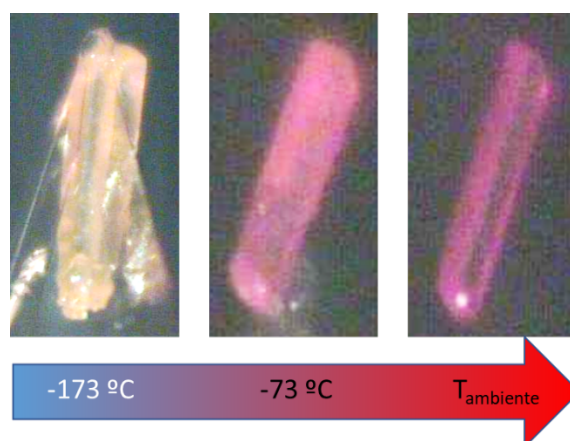


Figura 37: Fotografías de un monocristal del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ a diferentes temperaturas.

Por lo tanto, los cuatro compuestos aquí estudiados muestran una variación cromática reversible inducida por la temperatura, confirmando que todos estos compuestos son materiales termocrómicos.

4.7.- Espectroscopia de impedancias

Se midió la permitividad dieléctrica compleja de los materiales policristalinos, $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, previamente molidos en un mortero de ágata y prensados hasta 5 toneladas en un troquel hidráulico, para obtener pastillas de caras planas y paralelas de 13 mm de diámetro y espesor de 1 mm aproximadamente. Se hizo recubrimiento, mediante “sputtering”, de oro sobre las caras de la pastilla para hacer un buen contacto eléctrico entre los electrodos del equipo de medida y la muestra.

La resistencia eléctrica de los materiales se determinó mediante espectroscopia de impedancias, que es una técnica que permite determinar la resistencia eléctrica de materiales con alta resistencia. Se registraron la impedancia real e imaginaria en función de la frecuencia (10 Hz a 1 MHz) y de la temperatura (-123°C a 77°C), con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

En las figuras 38 y 39, se muestran los diagramas de Nyquist de las muestras $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ a $T = 22^\circ\text{C}$ y $T = 77^\circ\text{C}$. Como se puede observar en las figuras, a $T = 22^\circ\text{C}$ se observa un arco, mientras que a $T = 77^\circ\text{C}$ se observa un semicírculo.

De los diámetros de estos arcos y semicírculos se ha determinado la resistencia eléctrica de las muestras a estas dos temperaturas, ver tabla 6.

Compuesto	Resistencia ($T = 22^\circ\text{C}$)	Resistencia ($T = 77^\circ\text{C}$)
$(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$	$119.03 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$	$1.33 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$
$(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	$98.42 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$	$0.53 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$

Tabla 6: Valores de las resistencias de los compuestos $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

Estos materiales presentan unos valores de la conductividad eléctrica características de materiales semiconductores, además se observa una marcada disminución de la resistencia eléctrica al aumentar la temperatura.

Por lo tanto, los materiales preparados presentan un “band-gap” óptico y conductividad adecuada para ser empleados como materiales absorbedores de luz solar en dispositivos fotovoltaicos.

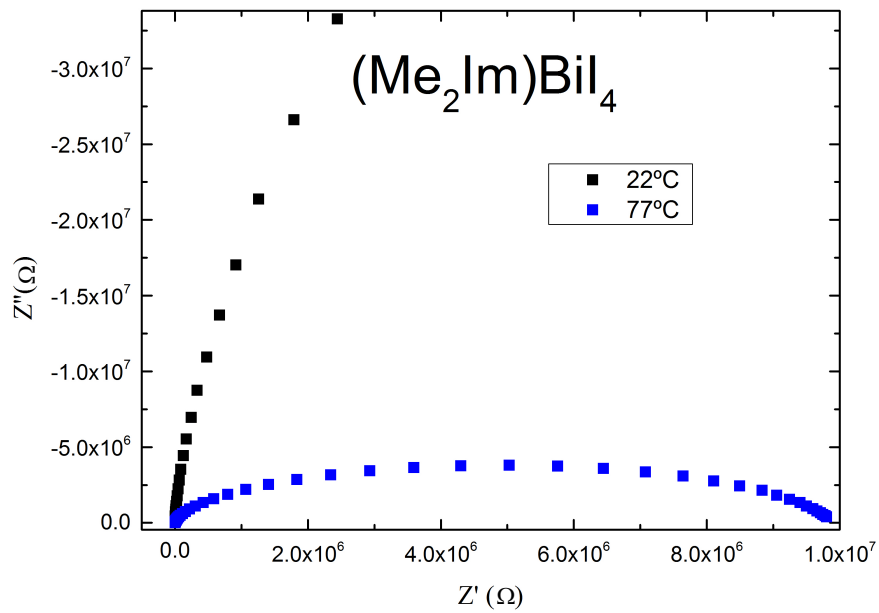


Figura 38: Diagrama de Nyquist de la muestra $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ a $T= 22^\circ\text{C}$ y $T= 77^\circ\text{C}$.

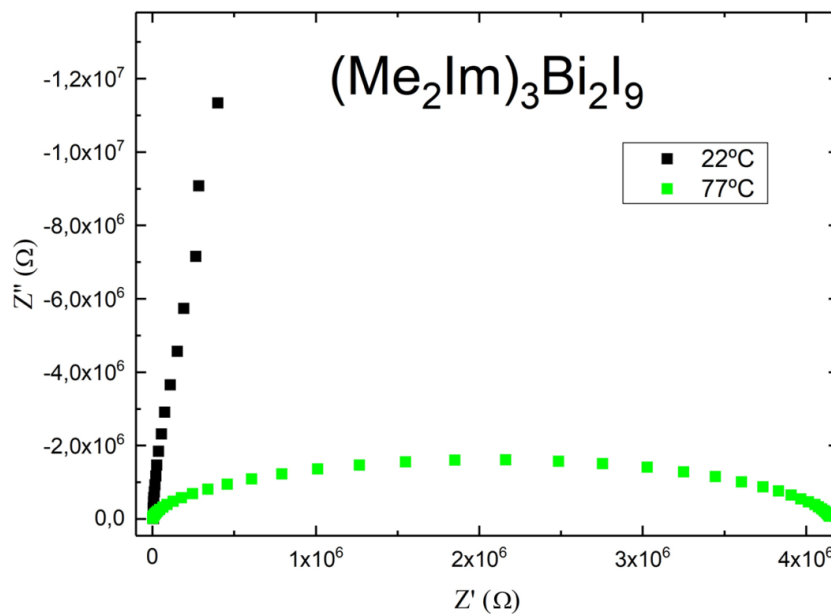


Figura 39: Diagrama de Nyquist de la muestra $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ a $T= 22^\circ\text{C}$ y $T= 77^\circ\text{C}$.

CONCLUSIONES

- ✚ Se han preparado los materiales híbridos objeto de estudio en dos proporciones diferentes, $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ mediante un método sencillo, y sus correspondientes fases amorfas o semi-amorfas.
- ✚ Se han determinado las estructuras cristalinas de las especies: el compuesto **1** $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ presenta cadenas lineales de iodobismutato y cationes dimetilimidazolio situados entre las cadenas, con una simetría triclinica (P-1). El compuesto **1** fundido presenta una estructura completamente amorfa. Por otro lado, el compuesto **2** $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ es una especie iónica constituida por cationes dimetilimidazolio y aniones diméricos de iodobismutato $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$, en un sistema cristalino ortorrómbico (Aba2). Su correspondiente fundido presenta una estructura cristalina en la que hay mezcla de fases, una cristalina y otra amorfa.
- ✚ Se ha llevado a cabo el estudio de la estabilidad térmica del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ comprobando que son estables desde temperatura ambiente hasta 300°C.
- ✚ Mediante DSC se ha observado que los materiales $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ presentan un pico endotérmico en la rampa de calentamiento correspondiente a la temperatura de fusión a 194°C y a 169°C, respectivamente. En la rampa de enfriamiento presentan, también, un pico endotérmico a 122°C y 94°C correspondiente a temperatura de solidificación.
- ✚ Los espectros de UV-Vis muestran que el compuesto **1** y el compuesto **2** absorben E por debajo $\lambda < 600$ nm. Las especies amorfas correspondientes aumentan su espectro de absorción hasta 650 nm y 630 nm, respectivamente.
- ✚ El “band-gap” óptico obtenido para el $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ es de 2.16 eV, y para el $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ es de 2.13 eV. Para el compuesto **1** amorfo es de 1.98 eV y para el compuesto **2** semiamorfo es de 2.01 eV. Estos valores nos indican que los materiales son semiconductores.
- ✚ Tanto las especies **1** y **2**, como sus correspondientes fundidos presentan termocromismo, de color naranja a bajas temperaturas y rojo oscuro a altas temperaturas.
- ✚ Los espectros de impedancia muestran que los materiales $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ son semiconductores, con una resistencia de $\sim 10^6 \Omega\text{m}$.

- ✚ Los resultados de “band-gap” y de espectroscopia de impedancias obtenidos, indican que los compuestos obtenidos son potencialmente apropiados para aplicaciones fotovoltaicas.

CONCLUSIONS

- ✚ The hybrid materials studied have been prepared in two different compositions, $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ and $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ by a simple method, and their corresponding amorphous or semi-amorphous phases.
- ✚ The crystalline structures of the species have been determined: compound **1** $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ presents linear chains of iodobismutate and dimethylimidazolium cations located between the chains, with a triclinic symmetry (P-1). The molten compound **1** has a completely amorphous structure. On the other hand, compound **2** $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ is an ionic species constituted by dimethylimidazolium cations and dimer anions of iodobismutate $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$, in an orthorhombic crystalline system (Aba2). Its corresponding melted phase presents a coexistence of crystalline and amorphous phases.
- ✚ The study of the thermal stability of the compound $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ and $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ has been carried out, checking that they are stable from room temperature to 300°C
- ✚ From the DSC analysis, it has been observed that the $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ and $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ materials exhibit an endothermic peak on heating, which is the melting temperature at 194°C and 169°C, respectively. On cooling, they also have an endothermic peak at 122°C and 94°C corresponding to solidification temperature.
- ✚ The UV-Vis spectra show that compound **1** and compound **2** absorb E below $\lambda < 600$ nm. The corresponding amorphous species increase their absorption spectrum up to 650 nm and 630 nm, respectively.
- ✚ The obtained optical “band-gaps” are 2.16 eV for the $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ and 2.13 eV for the $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$. For the amorphous **1** it is 1.98 eV and for the semi-amorphous **2** it is 2.01 eV. These values indicate that the obtained materials are semiconductors.
- ✚ All the obtained materials display a thermochromic response from orange at low temperatures to dark red at high temperatures.
- ✚ The impedance spectra show that the $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ and $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ materials are semiconductors with a electrical resistance of $\sim 10^6 \Omega\text{m}$.
- ✚ The obtained “band-gaps” and electrical conductivities indicate that these compounds are potential suitable for photovoltaic applications

ANEXO

Fórmula empírica	(Me ₂ Im) ₃ Bi ₂ I ₉	(Me ₂ Im) ₃ Bi ₂ I ₉	(Me ₂ Im)BiI ₄
Peso molecular	368.49	368.49	152.92
Temperatura	100 (2) K	293(2) K	100 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbica	Ortorrómbica	Triclínica
Grupo espacial	Aba2	Aba2	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 21.219(4) Å b = 12.625(3) Å c = 14.196(3) Å	a = 21.535(10) Å b = 12.702(6) Å c = 14.482(7) Å	a = 7.6724(5) Å b = 10.1207(7) Å c = 10.6028(8) Å β = 105.319(2)°
Volumen	3803.2(13) Å ³	3961(3) Å ³	732.15(9) Å ³
Z	4	4	12
Densidad (calculada)	5.470 mg/cm ³	5.252 mg/cm ³	4.162 mg/cm ³
Coefficiente de absorción	47.995 mm ⁻¹	46.079 mm ⁻¹	12.720 mm ⁻¹
F (000)	5156	5156	792
Tamaño del cristal	0.34 x 0.130 x 0.10 mm ³	0.34 x 0.13 x 0.10 mm ³	0.24 x 0.06 x 0.02 mm ³
Rango de theta para la recogida de datos	1.92 hasta 26.69°	1.89 hasta 26.35°	2.05 hasta 28.34°
Rango de indexación	-26 ≤ h ≤ 24, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	-25 ≤ h ≤ 26, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 14
Reflexiones recogidas	25704	26245	3662
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Datos / restricciones /	3906 / 1 / 146	3938 / 1 / 146	3662 / 0 / 109

parámetros			
Parámetro de Flack	0.004(7)	0.013(10)	
Bondad de ajuste de F^2	1.178	1.075	1.155
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0197, wR2 = 0.0423	R1 = 0.0785, wR2 = 0.2162	R1 = 0.0371, wR2 = 0.1007
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0556	R1 = 0.0846, wR2 = 0.2244	R1 = 0.0414, wR2 = 0.1027
Residuos de densidad	0.646 and -1.085 $e.\text{\AA}^{-3}$	2.866 and -3.008 $e.\text{\AA}^{-3}$	1.767 and -2.756 $e.\text{\AA}^{-3}$

Tabla A1: Datos de las estructuras cristalográficas de los compuestos $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ y $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

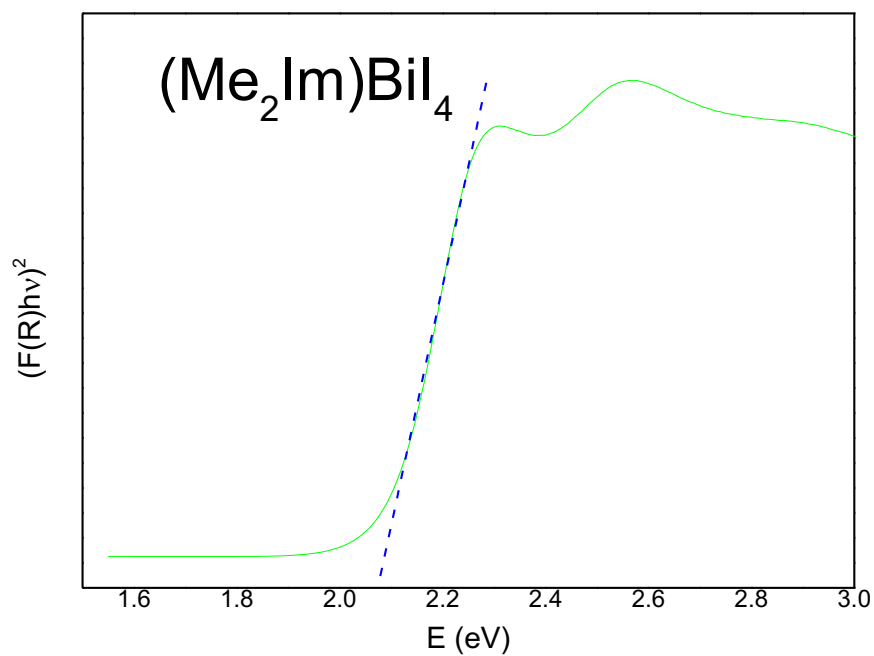


Figura A1: “Band-gap” óptico del $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$.

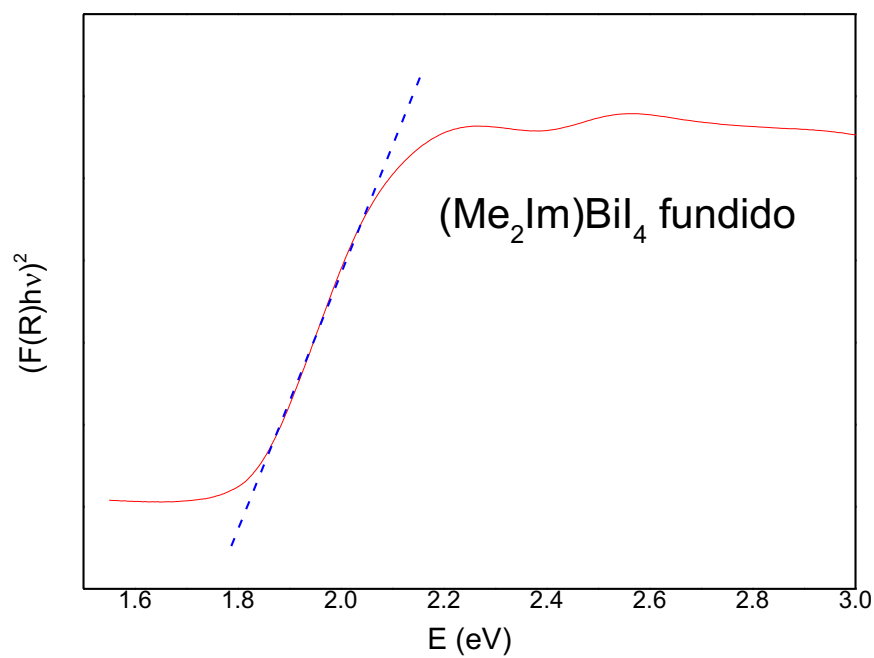


Figura A2: “Band-gap” óptico del $(\text{Me}_2\text{Im})\text{BiI}_4$ fundido.

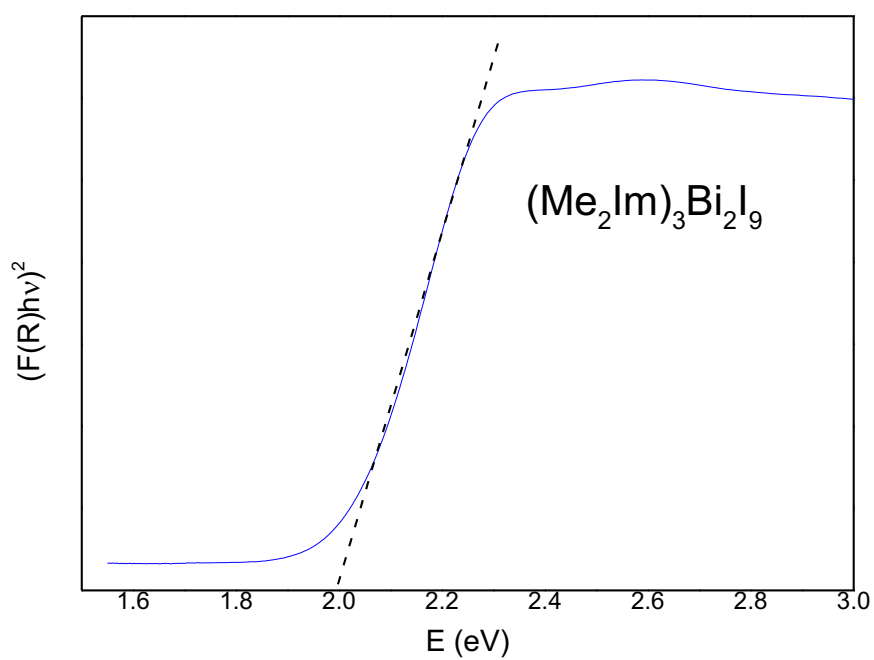


Figura A3: “Band-gap” óptico del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$.

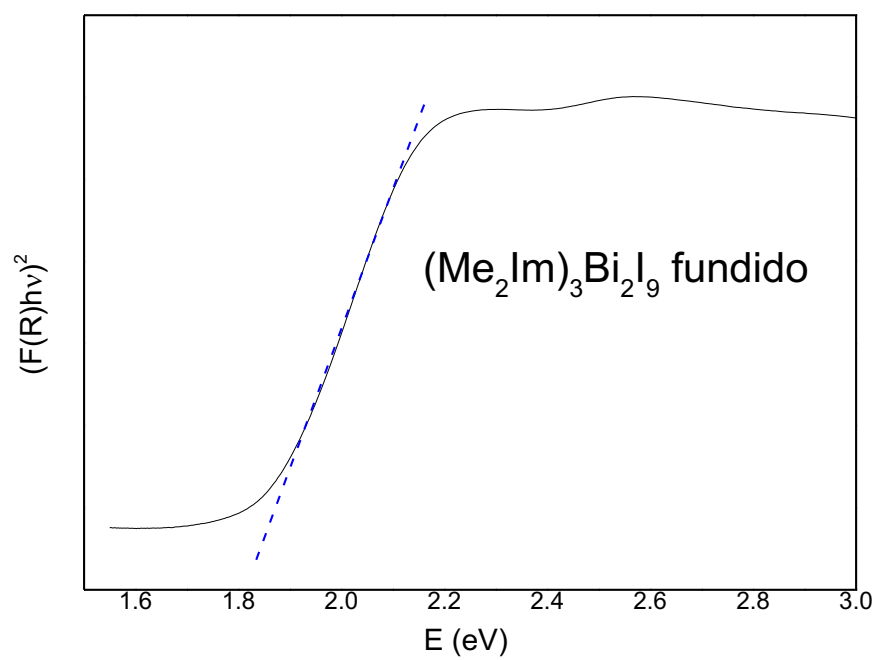


Figura A4: “Band-gap” óptico del compuesto $(\text{Me}_2\text{Im})_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ fundido.